ESTADO SÓLIDO

CICATA, IPN

NOTAS SOBRE LA TEORÍA

TEMARIO

I. ESTRUCTURA CRISTALINA.
II. DINÁMICA DE RED.
III. TEORÍA DE METALES.
IV. TEORÍA DE BANDAS.
V. SEMICONDUCTORES.

BIBLIOGRAFÍA

1. N. W. Aschcrof y N. D. Mermin. "Solid State Physics" (1979).
2. J. M. Ziman. "Principles of the Theory of Solids". 2nd Edition, J. Wiley & Sons (1976).
3. Kittel. "Introducción al Estado Sólido" 7ª Ed.
4. McKelvey "Estado Sólido"

INTRODUCCIÓN.-

La física del estado sólido intenta explicar las propiedades de la materia común. Para casi todos los fines se cuenta con que las propiedades de esa materia se deduzcan de la ecuación de Schrödinger para la colección de núcleos atómicos y electrones que interactúan con fuerzas electrostáticas. Comúnmente se dice que la mayoría de los sólidos son cristalinos. Los sólidos que tienen una brusca transición de primer orden (una con calor latente) hacia una fase líquida o vapor son cristalinos, en el sentido de que su estructura atómica se basa en un patrón repetido con regularidad, aunque no se manifieste una forma cristalina externa. Pero muchos de los sólidos más comunes (vidrio, plásticos, madera, hueso) no son tan intensamente ordenados y no son cristalinos.

Materiales más complicados, particularmente los de origen biológico, difícilmente se han estudiado como soluciones de la ecuación de Schrödinger.

Incluso en el campo muy restringido de los sólidos cristalinos, lo más notable es la gran variedad de soluciones cualitativamente diferentes que pueden surgir para la ecuación de Schrödinger. Se tienen aisladores, semiconductores, metales, superconductores; todos sujetos a leyes macroscópicas diferentes: Un campo eléctrico provoca un momento dipolar eléctrico en un aislador; una corriente estacionaria, en un metal o semiconductor y una corriente uniformemente acelerada, en un superconductor. Los sólidos pueden ser transparentes u opacos, duros o suaves, frágiles o dúctiles, magnéticos o no magnéticos.

Al analizar diversos tipos de sólidos, se tiene ocasión de hablar de muchos tipos de fuerza o enlaces: iónicos (NaCl), metálicos (Cu), covalentes (diamante), de van der Waals (grafito), de intercambio. Pero siempre debe recordarse que: Todos son consecuencias de la interacción electrostática entre los núcleos y los electrones que están sujetos a la ecuación de Schrödinger, de modo que una buena parte del Estado Sólido está enfocado al estudio del siguiente hamiltoniano:

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} - \sum_{i,n} \frac{Ze^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n|} + \sum_{i \neq j} \frac{Ze^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

Donde el primer término de la derecha constituye la energía cinética, el segundo término corresponde a la interacción entre los electrones y los núcleos atómicos (Ze) y el último término está referido a la interacción electrón-electrón y se conoce como término de correlación. En este hamiltoniano $\mathbf{r}_i$ corresponde a las coordenadas de los electrones y $\mathbf{R}_n$ a las de los núcleos atómicos.

Se puede estudiar esté hamiltoniano desde diferentes puntos de vista y considerando sus partes por separado. Por ejemplo, en el modelo de Hartree (1940) se consideran únicamente los términos de energía cinética y de interacción entre núcleos y electrones; de modo que el hamiltoniano se escribe sin el término de correlación:

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} - \sum_{i,n} \frac{Ze^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n|} = H_i$$

De modo que se tiene la función de onda asociada: $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \prod_i^N \varphi(\mathbf{r}_i)$.

Considerando que no hay correlación electrónica; es decir, que los electrones son independientes entre sí.

Una mejora de la aproximación de Hartree es la contribución de Fock, que permite escribir las soluciones del hamiltoniano mediante el determinante de Sleiter:

$$\begin{bmatrix} \varphi_1(\mathbf{r}_1) & \cdots & \varphi_1(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_M(\mathbf{r}_1) & \cdots & \varphi_M(\mathbf{r}_N) \end{bmatrix}$$

Este determinante cumple la antisimetría de un conjunto de fermiones.

Por tanto se puede escribir: $|\Psi|^2 = \prod_i^N |\varphi(\mathbf{r}_i)|^2$.

Donde cada una de las $\varphi(\mathbf{r}_i)$ son soluciones de las correspondientes H_i para cada electrón.

Así se tiene que: $H_i\varphi = \epsilon\varphi$ (para cada electrón)

$H_i\Psi = E\Psi$ (para todo el sistema)

El método de Hartree-Fock calcula con buena aproximación el intercambio pero no la correlación; en cambio las Funcionales de Densidad calculan bien las correlaciones pero no el intercambio (y no dan la fase) de modo que son métodos complementarios.

Ejemplo de una Función de Correlación: suponiendo un sistema con dos partículas se puede escribir:

$$f \equiv \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2)$$

Donde el primer término de la derecha es una función exacta y el segundo es el término Hartree-Fock.

La función de correlación pretende calcular la energía que depende de la distribución de la densidad de carga o de electrones y difiere de la función de onda en la fase.

I. ESTRUCTURA CRISTALINA.-

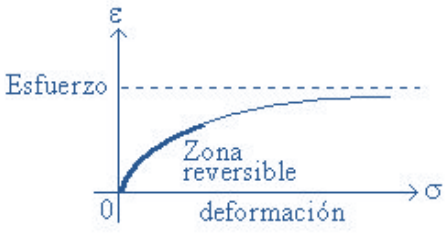
ESTADOS DE AGREGACIÓN: La materia se presenta en la naturaleza en cualquiera de los siguientes estados de agregación molecular:

Sólidos: Soportan fuerzas cortantes.

Líquidos: No soportan esfuerzos cortantes.

Gases: Las moléculas se encuentran "libres".

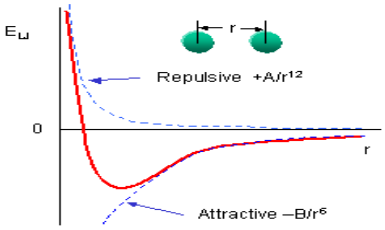
Plasmas: Gases ionizados a altas temperaturas.



¿Por qué existen los sólidos?: Los sólidos existen debido a la existencia de materiales que soportan las fuerzas tangenciales (esfuerzos cortantes).

La fuerza entre átomos es tal que, a largo alcance es atractiva, aumenta como $1/R^6$ que corresponde a la polarización molecular y a corto alcance es repulsiva y decae como $1/R^{12}$ por el traslape de la nube electrónica.

Entonces, según lo anterior, existe una posición de equilibrio, que es la que mantiene la cohesión molecular en los materiales sólidos.



TIPOS DE ENLACES: Existen diferentes tipos de enlaces atómicos, estos son:

Iónico: En este tipo, un átomo cede uno o más electrones a otro átomo, de modo tal que uno de los átomos llena su última capa, la de valencia $(1-7, 2-8)$.

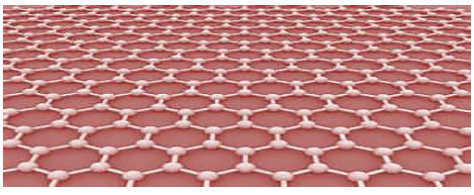
Covalente: Es típico de los átomos de la columna IV de la tabla periódica de los elementos. Así el silicio, el carbono, etc., son considerados materiales covalentes. El diamante es una estructura cristalina de carbono caracterizada (entre otras cosas) por este tipo de enlaces; y es el material más duro de todos los conocidos.

Metálico: Se verifica en la última capa (S), los materiales que lo presentan se caracterizan por tener una estructura compacta, con una elevada densidad. Los electrones forman una especie de pegamento o un "Fluido de Electrones" que recorre el material libremente constituyendo así un enlace comunitario.

Polar: Permite la interacción atómica mediante la redistribución de las nubes electrónicas. Los materiales polarizados están en la columna III de la tabla periódica de los elementos. En la columna V se encuentran los elementos que presentan enlaces "covalentes polarizados", este es el caso del arsenio de galio.

De Vander Walls: Actúan entre los planos atómicos interactuando polarmente; es un enlace débil.

Por ejemplo, el grafito es un material en el que cada uno de los átomos de carbono tiene 4 enlaces. El material está formado por planos atómicos dispuestos de modo tal que forman una malla hexagonal, en la que cada átomo tiene tres vecinos; el cuarto enlace interactúa polarmente con otros planos.



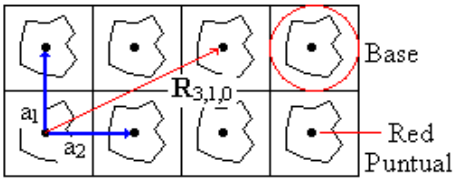
Puente de Hidrógeno: Se presenta en el hielo y el agua; así como en muchos compuestos orgánicos (CHON).

ESTRUCTURA: Los metales son materiales isotrópicos y son dúctiles, no así los materiales que presentan enlaces covalentes que tienen una interacción atómica marcadamente direccional y que constituyen estructuras muy duras (no sólo en lo que a la energía de amarre se refiere).

LA RED CRISTALINA: La idea de que una estructura cristalina podía construirse a partir de una unidad fundamental se originó antes de la evidencia directa de la difracción de rayos x; surgió de la observación de ciertas regularidades en los ángulos entre las caras de cristales naturales. En general la unidad es un paralelepípedo definido por los vectores no coplanares **a**, **b**, **c**. Este paralelepípedo es la celda unitaria de la estructura, y la estructura completa se especifica dando tanto la celda unitaria como su contenido, especificado por los vectores base que describen las posiciones atómicas. Si el vector base del origen de la celda unitaria a uno de los átomos es $\alpha\mathbf{a} + \beta\mathbf{b} + \gamma\mathbf{c}$, es costumbre acortar la notación y decir que el átomo está en (α, β, γ); el conjunto completo de vectores base se llama base de la estructura.

Un cristal es una estructura regularmente repetida, a escala atómica se compone de: BASE ⊕ RED PUNTUAL.

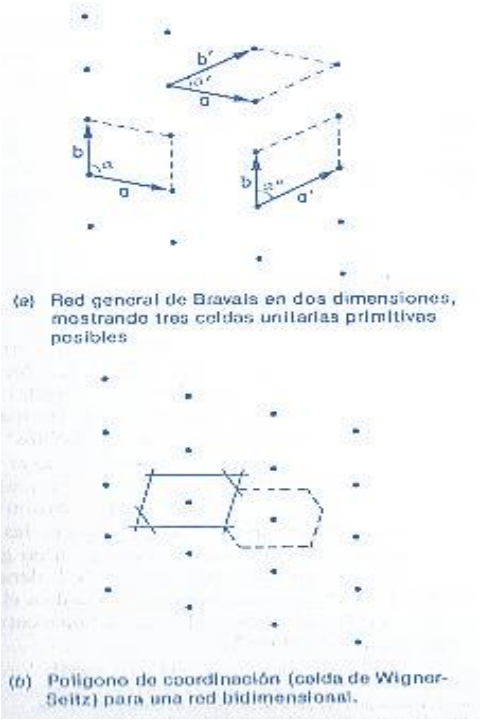
Base: Posee la física de la estructura y no es única, depende de cuantos átomos se tomen. La base marca los "ladrillos" y se puede tomar de muy diferentes maneras, es la Celda Unitaria, que es la región del cristal que al trasladarse reproduce el cristal.



Red Puntual: Determina la estructura geométrica, y es una abstracción de la red de puntos en el espacio físico.

La naturaleza repetitiva del patrón atómico se expresa por el hecho de que el desplazamiento a través del cristal por medio de un vector: $u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$, donde u, v y w son enteros, lleva a un punto exactamente equivalente; un cristal infinito se mira idéntico, y en la misma orientación, desde dos puntos conectados por ese vector. Si se eligen los vectores de traslación **a**, **b**, **c** para hacer una celda unitaria tan pequeña como sea posible, se dice que tanto los vectores de traslación como la celda unitaria son primitivos.

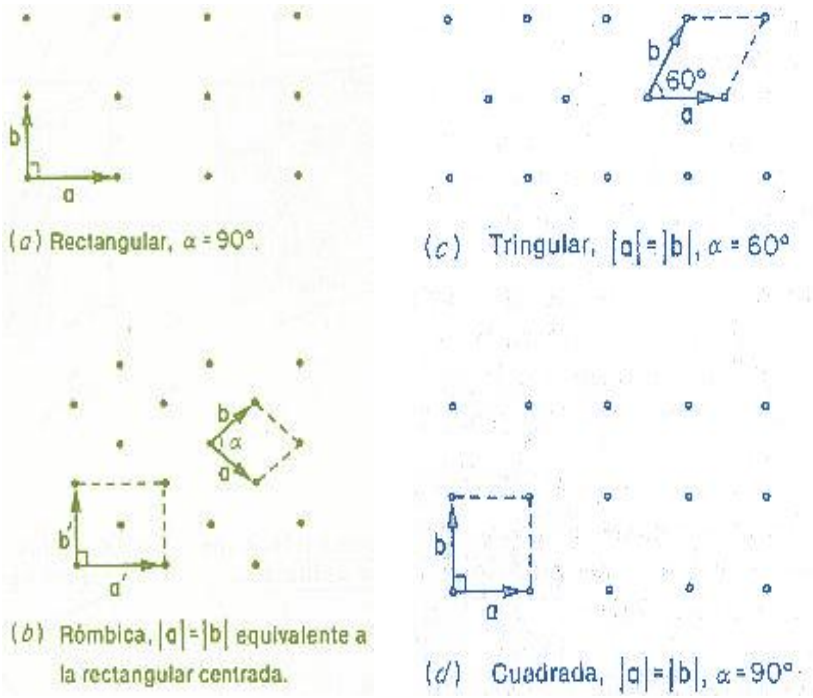
El conjunto definido por todas las combinaciones lineales enteras de los vectores de traslación primitivos $\mathbf{r} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$ se llama *red de Bravais*; es el armazón sobre la cual se construye cualquier estructura cristalina. En la figura (a) se muestra una red de Bravais en dos dimensiones, junto con tres elecciones posibles de la celda unitaria primitiva. Por lo tanto, la celda primitiva de una red dada no es única; incluso no es necesario que deba ser un paralelepípedo. En la figura (b) se muestra una elección de la celda unitaria primitiva que a veces resulta conveniente para la red bidimensional. Se llama *celda de Winger-Seitz* y es el *poliedro de coordinación* (polígono en dos dimensiones) de un punto de la red, definido como el poliedro más pequeño limitado por planos que sean los perpendiculares bisectrices de los vectores hacia otros puntos de la red. De la definición, el interior del poliedro de coordinación es el lugar geométrico de aquellos puntos que están más cerca al punto dado de la red que cualquier otro.


(a) Red general de Bravais en dos dimensiones, mostrando tres celdas unitarias primitivas posibles

(b) Polígono de coordinación (celda de Wigner-Seitz) para una red bidimensional.

Una red de Bravais puede tener una simetría mayor que la sola simetría de traslación implicada por la ecuación para **r**; se muestra este punto para una red bidimensional. Una red así se especifica mediante $|\mathbf{a}|$, $|\mathbf{b}|$, y el ángulo α entre **a** y **b**.

En la figura se muestran cuatro redes espaciales de Bravais en dos dimensiones. Primero, puede tenerse α = 90°, dando la red rectangular. De modo alternativo, con un valor general de α puede tenerse |**a**| = |**b**|, dando la red rómbica. Este ejemplo comparte cierta simetría con la red rectangular y puede referirse convenientemente a una celda unitaria rectangular definida por **a**', **b**'. Pero esta celda no es primitiva , porque existe un punto de la red en el centro de la celda, así como en los vértices; se tiene una red rectangular centrada. Por último, además de **|a| = |b|,** puede tenerse un valor especial de α. Surgen dos casos: α = 60° o 120° que dan la red triangular y la cuadrada; la primera con cada punto de la red rodeado de seis vecinos en los vértices de un hexágono regular; y la segunda, con α = 90°.



PLANOS Y DIRECCIONES CRISTALINAS: Los planos cristalinos se construyen, superponiendo arreglos regulares de celdas unitarias. Por lo común las caras que se desarrollan en un cristal dado son aquellas que contienen arreglos de átomos empaquetados en la forma más compacta. La notación usual para identificar un plano así es por medio de los *índices de Miller*. Estos se deducen a partir de las intercepciones sobre los ejes cristalinos del plano más próximo al origen. Entonces, ya que una estructura cristalina se puede caracterizar por: **r** = u**a** + v**b** + w**c**; donde (**a**, **b**, **c**) son los vectores de la celda unitaria, se usa la notación [u v w]; donde los 3 números deben ser primos relativos (es decir, que no tienen máximo común divisor) y por lo tanto enteros, para especificar un arreglo cristalino. Los vectores **r** de esta forma van de un punto a otro de la red cristalina. Algunos de los conjuntos de números más usuales son [1 0 0], que marca la dirección X, y los correspondientes a la dirección Y y Z.

Los planos cristalinos son importantes porque muchas veces la difracción se puede describir en términos de ellos. Los planos de un cristal pueden agruparse en familias que no siempre resultan perpendiculares entre sí. Por ejemplo, al cortar un diamante se debe dar un golpe en la dirección de una familia de planos del cristal para lograr dividirlo. El valor de un diamante depende de su tamaño, pureza ($SP^3 > SP^3$) y del corte que tenga para favorecerle un mayor brillo.

ÍNDICES DE MILLER: Se asignan directamente a la red cristalina, mediante el siguiente procedimiento:

1. Sacar los cortes de un plano del cristal con los vectores base. Ejemplo, (2, 3 y 4).

2. Tomar los números recíprocos. Ejemplo, (1/2, 1/3, 1/4).

3. Convertir los números en primos relativos. Ejemplo, (6, 4, 3).

Para el ejemplo usado el índice de Miller es (6 4 3).

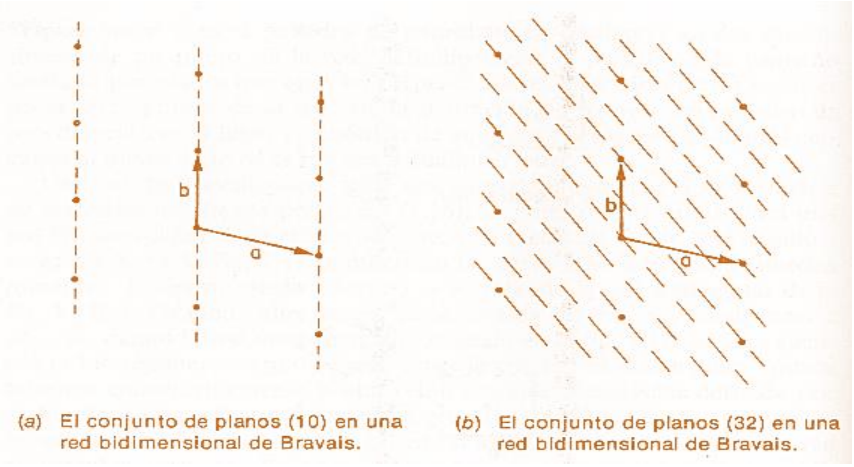
Ejemplos: Si un plano de una estructura cristalina presenta los cortes (1, ∞, ∞) entonces es paralelo tanto a la dirección Y como a la dirección Z. Si en cambio los cortes son (1, 0, 0), (0, 1, 0) ó (0, 0, 1) coincidirá con las direcciones X, Y ó Z respectivamente.

El índice de Miller de un sistema ortogonal coincide con las direcciones de los ejes. Los cortes pueden ser (3 3 3), así los recíprocos son (1/3 1/3 1/3) y por tanto sus primos relativos y el índice de Miller es (1 1 1).

Comentario: Los índices de Miller están referidos a los vectores base, si cambian estos vectores entonces en principio los índices también cambiarán; por lo general la base cristalina no es ortogonal.

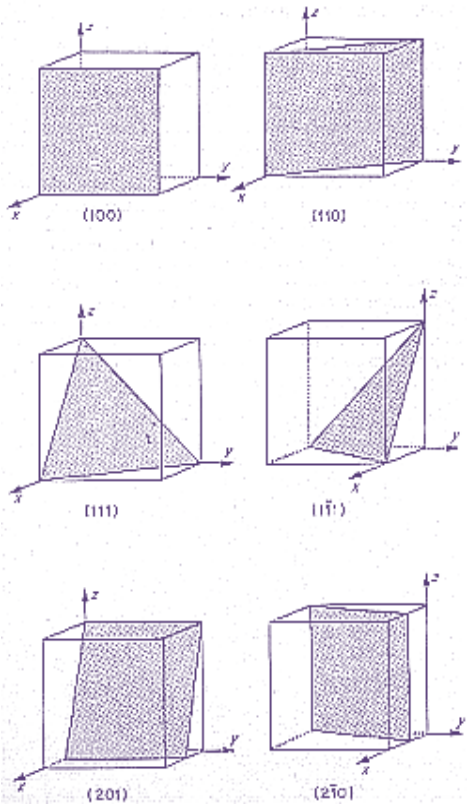
Así en la figura (b), el plano más cercano al origen tiene las intercepciones **a**/3, **b**/2 y se dice que tiene los índices de Miller (32); en general, en tres dimensiones, un plano con intercepciones **a**/h, **b**/k, **c**/l tiene los índices de Miller (hkl).

La figura (a) representa en caso especial en el que una de las intercepciones está en el infinito, de modo que el índice correspondiente es cero; el plano (10) es paralelo al eje **b**.



(a) El conjunto de planos (10) en una red bidimensional de Bravais. (b) El conjunto de planos (32) en una red bidimensional de Bravais.

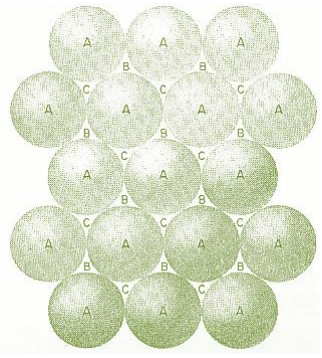
En la siguiente figura se dan algunos ejemplos tridimensionales. El plano (100) es paralelo tanto al eje Y como al Z, y por tanto, al plano YZ. Las intercepciones negativas se indican mediante un guión encima (o con negritas) del índice correspondiente, como en $(11\bar{1})$, (2**1**0). Para cristales de alta simetría, ciertos planos pueden estar relacionados por la simetría y, en consecuencia, ser equivalentes desde un punto de vista atómico. Así, para cristales de simetría cúbica, en los cuales los lados **a**, **b**, **c** de la celda unitaria son iguales en magnitud y mutuamente perpendiculares, cualquier permutación y cambio de signos de los índices produce un plano equivalente: (111) es equivalente a $(11\bar{1})$ y (201) es equivalente a (210). Se acostumbra encerrar los índices entre llaves, {210}, para indicar "todos los planos equivalentes por simetría al plano dado".



La dirección de un vector **r** = u**a** + v**b** + w**c** en el cristal se menciona, en una notación abreviada semejante, como "la dirección [uvw]", usando corchetes. Es importante recordar que este símbolo no es un índice de Miller. Sin embargo, para los cristales cúbicos, es una consecuencia de la simetría que la dirección [uvw] es la normal al plano de índices (uvw). Por lo tanto, en este caso, el cual se usa principalmente para ejemplos prácticos, la diferencia entre los dos tipos de símbolo no tiene importancia.

ESTRUCTURAS CRISTALINAS TÍPICAS:

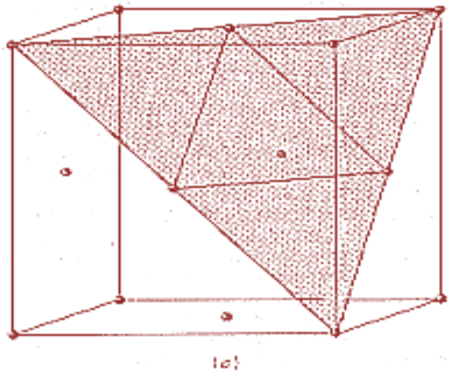
Las estructuras cristalinas más sencillas son las que se obtienen empaquetando esferas idénticas, tan compactamente como sea posible; esas estructuras resultan de fuerzas interatómicas que no son direccionales ni saturables y, por lo tanto, son adoptadas por los metales y los sólidos de los gases raros.



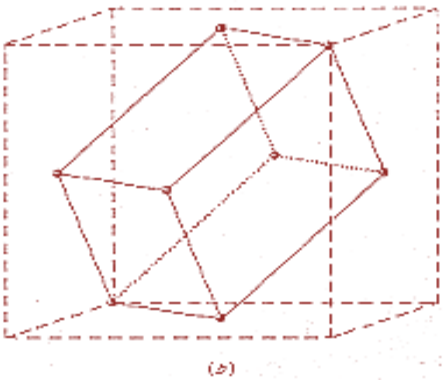
En la siguiente figura, mediante las esferas A, se muestra una capa de esferas empaquetadas compactamente; sus posiciones forman una red triangular de Bravais en dos dimensiones. Este empaquetamiento puede definirse en tres dimensiones, si se coloca una segunda capa empaquetada completamente, sobre la primera, con sus esferas centradas sobre los intersticios de la primera capa.

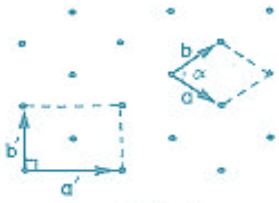
De esta manera cada esfera en la segunda capa tocará a tres esferas de la primera y el empaquetamiento de las capas será tan compacta cómo es posible. El empaquetamiento se puede formar de varias maneras, porque las esferas de la segunda capa pueden ocupar los intersticios B, o bien los C de la primera capa. Esto conduce a una variedad de sucesiones de amontonamientos regulares posibles. La sucesión ABCABC… da una estructura conocida como cúbica de empaquetamiento compacto (cec) o cúbica centrada en la cara (ccca).

En la siguiente figura se muestra una celda unitaria cúbica de esta estructura; se tienen átomos en los vértices de la celda unitaria y en el centro de cada cara. Para la relación con la figura anterior, en el esquema (a) está sombreada una capa de átomos empaquetados compactamente; es un plano (111), normal a una diagonal a través del cuerpo del cubo y, con base en la simetría, pueden encontrarse capas de átomos empaquetados compactamente en todos los planos de la forma {111}. En esta estructura, las vecindades de cada átomo son idénticas, tanto en forma como en orientación. Por lo tanto, las posiciones atómicas forman una red de Bravais y en la figura (b) se muestra la celda unitaria primitiva romboédrica de esta red.



Es costumbre usar la celda unitaria cúbica mayor que se muestra en la figura, porque ésta muestra la simetría cúbica completa, análogamente a una celda rectangular centrada para la red rómbica en dos dimensiones.

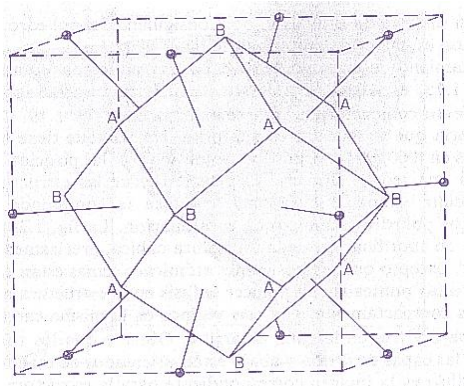




Rómbica, |a| = |b| equivalente a la rectangular centrada.

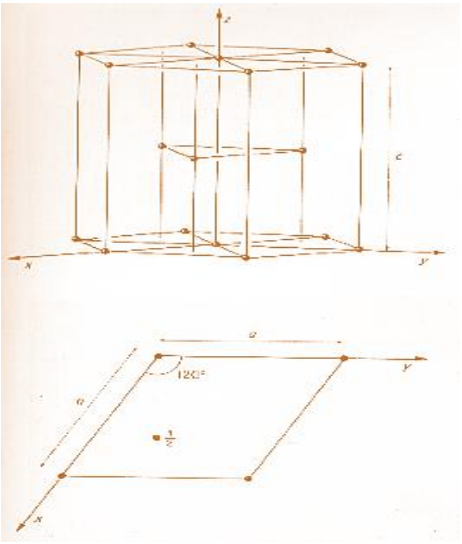
Las vecindades de un átomo se conciben mejor por medio del poliedro atómico de coordinación, formado a partir de los planos que son perpendiculares a las bisectrices de las rectas que unen al átomo con sus vecinos. Evidentemente, la estructura puede construirse amontonando esos poliedros para llenar el espacio (haciendo un modelo de la estructura con esferas de plastilina, al comprimirlas y separarlas se encuentra que se han deformado en poliedros de coordinación). Por tanto, el poliedro de coordinación representa “la esfera de influencia de un átomo”.

En la figura se muestra el poliedro de coordinación de la ccc, junto con las posiciones de los átomos vecinos más próximos. La figura muestra la misma celda unitaria de la figura anterior, pero el origen se ha desplazado la mitad del lado de una celda, a lo largo del eje del cubo, la dirección [100]. Este poliedro se llama dodecaedro rómbico; tiene doce caras, correspondientes al contacto con los 12 vecinos más próximos. Sobre este poliedro es bastante fácil identificar las características de simetría de una estructura cúbica. El dodecaedro rómbico tiene cuatro ejes triples de simetría, a través de parejas opuestas de los vértices A (direcciones [111]); se ve igual después de una rotación en $2\pi/3$ alrededor de estos ejes.



También se tienen tres ejes cuádruples, a través de parejas opuestas de los vértices B (direcciones [100]).

Un apilamiento alternativo de las capas empaquetadas compactamente de esferas es ABABAB… Esto da la estructura hexagonal de empaquetamiento compacto (hec). La siguiente figura muestra esta estructura.

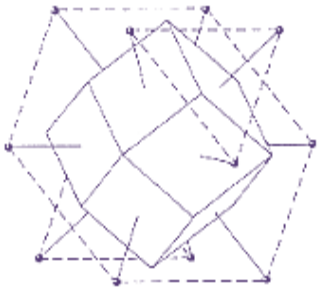


De hecho, la celda unitaria que se muestra es una primitiva, aunque tiene una base de dos átomos en (000) y (2/3 1/3 1/2), porque las posiciones atómicas no forman una red de Bravais.

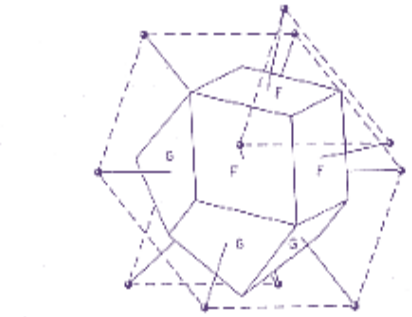
La relación entre las estructuras de empaquetamiento hexagonal y cúbica se comprende mejor por medio de los poliedros atómicos de coordinación.

La parte inferior de esta figura muestra la proyección horizontal de la celda unitaria, la base es (000) y (2/3 1/3 1/2).

La siguiente figura muestra el poliedro de coordinación de la estructura cúbica, precisamente como en el caso anterior, excepto que las posiciones atómicas vecinas están eslabonadas mediante rectas punteadas para hacer énfasis en la estructura a capas empaquetadas compactamente, con seis vecinos en la misma capa, tres en la capa de abajo y tres en la de arriba. Los triángulos de los átomos en las capas de arriba y abajo están orientados de manera opuesta. La figura (b) es la imagen correspondiente para la estructura hexagonal de empaquetamiento compacto; los triángulos de átomos en las capas de arriba y abajo ahora están orientados de manera semejante, con el resultado de que las caras F del poliedro de coordinación aparecen donde antes hubieron aristas y las caras G se han convertido en trapecios, en lugar de rombos. El empaquetamiento de los dos tipos de poliedros resulta distinto. En ambos casos, un plano (111) empaquetado compactamente es horizontal. Lo importante es que en (ccca) todos los poliedros se ordenan de manera semejante, pero en el otro caso, (hec), los poliedros en capas alternadas están orientados en forma diferente. Por consiguiente, aunque todos los átomos tienen vecindades semejantes en la estructura (hec), las orientaciones de estas vecindades difieren en capas alternadas y, por lo tanto, las posiciones atómicas no forman una red de Bravais y el poliedro atómico de coordinación no es una celda de Wigner-Seitz.



(a) Poliedro de coordinación de la estructura cúbica de empaquetamiento compacto, mostrando los planos empaquetados compactamente de los vecinos más próximos.



(b) Poliedro de coordinación de la estructura hexagonal de empaquetamiento compacto, mostrando los planos empaquetados compactamente de los vecinos más próximos.

También se tiene que el poliedro de coordinación ahora solo tiene un eje de simetría triple, con el resultado de que el espaciamiento de las capas empaquetadas compactamente ya no queda determinado por la simetría. Como los átomos en realidad no son esferas duras, la razón axil de la celda unitaria (c/a), que se aprecia en la figura de arriba, a menudo difiere un poco del valor ideal de 1.633.

A veces se encuentran otras sucesiones, más complicadas, de apilamiento de capas empaquetadas compactamente, particularmente en los metales y tierras raras; se obtienen apilando mezclas de los dos tipos de poliedros mostrados.

Otra estructura cúbica, empaquetada sólo un poco menos compactamente que la (ccca) es la cúbica centrada en el cuerpo (cccu) de la cual, en la siguiente figura, se muestra una celda unitaria cúbica, con el átomo central rodeado por su poliedro de coordinación.

Los poliedros de coordinación de todos los átomos en la estructura son idénticos y orientados de modo semejante, de modo que las posiciones atómicas forman una red de Bravais y, como con la (ccca), la celda cúbica unitaria es primitiva. Las caras del poliedro de coordinación son ocho hexágonos regulares y seis cuadrados. Por tanto, se tienen ocho primeros vecinos, dando un número de coordinación de 8, en lugar de 12, pero existen también seis segundos vecinos, no mucho más alejados.

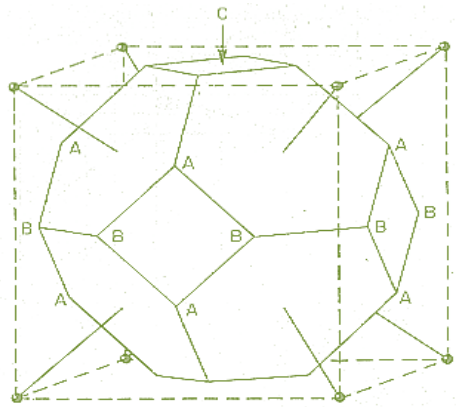


Figura 1.22. Poliedro de coordinación de la estructura cúbica centrada en el cuerpo, inscrito en la celda unitaria cúbica convencional. Las caras hexagonales representan el contacto con los 8 primeros vecinos; las caras cuadradas representan el contacto con 6 segundos vecinos.

Puede verse la relación entre las dos estructuras cúbicas, con la ayuda de la figura de abajo, la cual es una proyección horizontal de cuatro celdas unitarias de la (cccu), mostrando en que forma puede construirse una celda centrada en la cara mayor, con los ejes X e Y girada 45°; esta celda centrada en la cara se vuelve cúbica, si la estructura se alarga por medio de un factor de $\sqrt{2}$ en la dirección Z (o, alternativamente, se comprime por medio de un factor de $\sqrt{2}$ en las direcciones X e Y).

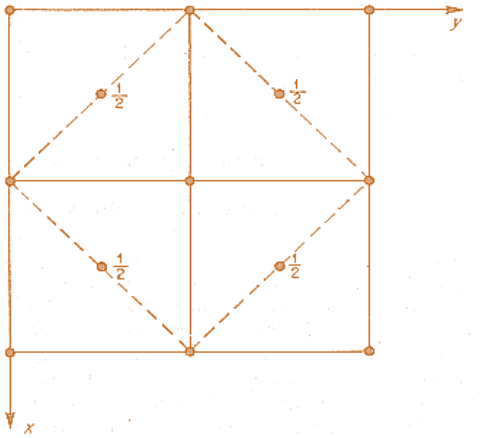
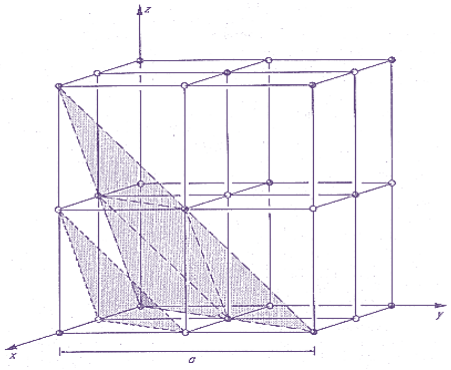


Figura 1.23. Proyección horizontal de cuatro celdas cúbicas unitarias de la estructura cúbica centrada en el cuerpo, mostrando mediante líneas punteadas una celda alternativa centrada en la cara, la cual se vuelve cúbica estirándola a lo largo del eje z.

En términos de los poliedros de coordinación, esta distorsión reduce las rectas BB (de la figura de arriba), y las caras C, superior e inferior, hasta puntos que se transforman en los vértices B (de la figura del poliedro de coordinación de estructura cúbica de empaquetamiento compacto); los vértices A en los vértices A de la (cec).

Las consideraciones de empaquetamiento también determinan la estructura de los materiales iónicos, pero en la presencia de por lo menos dos tipos de iones hacen que la situación sea más complicada que para los metales y sólidos de los gases raros. La energía electrostática es minimizada por cada ion que tiene tantos vecinos de carga opuesta cómo es posible y el empaquetamiento real queda determinado parcialmente por la razón de cargas (y, en consecuencia, de los números relativos) de los iones positivos y negativos y, parcialmente, por la razón de sus tamaños.

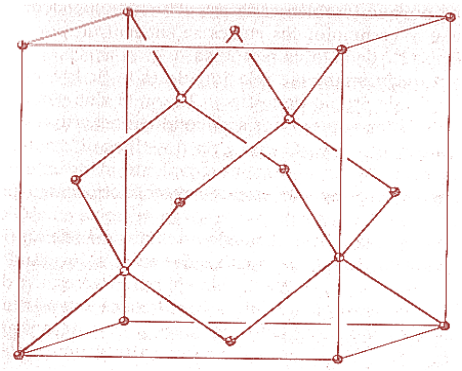
Un ejemplo sencillo de una estructura común, la del cloruro de sodio, NaCl, servirá para exhibir estos principios. En la siguiente figura se muestra esta estructura (los planos (111) de los iones Na^+ y Cl^- están indicados mediante líneas punteadas); los iones ocupan puntos de una red cúbica simple, con Na^+ y Cl^- alternándose de manera que se forme un patrón tridimensional semejante a un tablero de ajedrez. De este modo, cada ion tiene seis primeros vecinos del otro tipo. Los iones de un solo tipo ocupan puntos de una red (ccca), estando las redes de Na^+ y Cl^- desplazadas una con respecto de la otra la mitad de una celda unitaria en una dirección [100].



En la figura también puede observarse que los planos alternados de la forma {111} están ocupados por iones Na^+ y Cl^- este hecho fue crítico en la aclaración de la estructura, que fue la primera en determinarse mediante difracción de rayos x.

Cuando fue descubierta esta estructura, el hecho de que no hay moléculas de NaCl identificables provocó cierta desazón entre los químicos. Ahora se sabe que la ausencia de una molécula finita identificable es muy general en los cristales inorgánicos. Es común concebir un cristal como una sola molécula gigante.

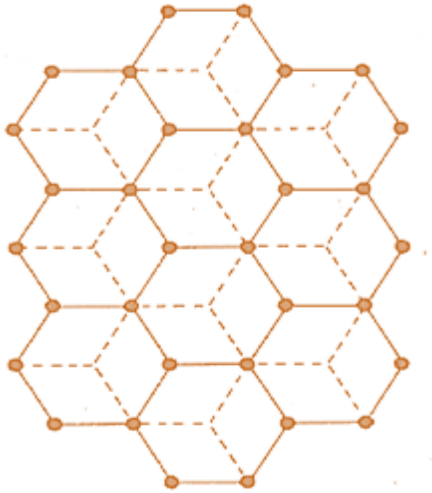
Un ejemplo de un cristal que es una sola molécula gigante covalente es el diamante. En la siguiente figura se muestra esta estructura. Está dominada por los enlaces tetraédricos hibridizados sp^3 característicos del carbono en la química orgánica. Cada átomo está enlazado tetraédricamente a los cuatro vecinos más próximos. Los átomos se muestran como de dos tipos, para hacer resaltar el hecho de que las posiciones atómicas no forman una red de Bravais; aunque todos los átomos tienen la misma vecindad, está orientada de manera diferente para los átomos representados con un círculo blanco que para los orientados con un círculo oscuro.



En la figura se muestra una celda unitaria cúbica de la estructura, en la cual puede verse que los átomos en oscuro forman una red (ccca) de Bravais; los átomos representados mediante el círculo blanco forman una segunda red (ccca), desplazada ¼ de una celda unitaria en una dirección [111]. La estructura del diamante es importante porque también es la estructura de los elementos superconductores del silicio y germanio, los cuales se encuentran por debajo del carbono en el grupo IV de la tabla periódica.

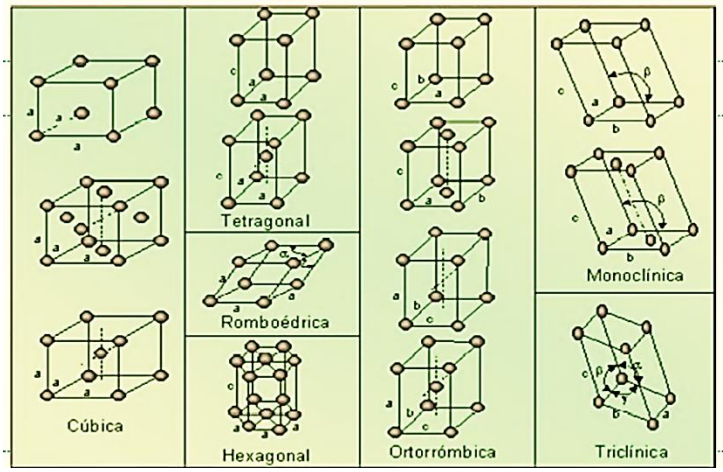
Una estructura íntimamente relacionada es la de la blenda, ZnS, en la cual los dos tipos de átomos en la figura anterior son el zinc y el azufre; también es la estructura de los compuestos semiconductores del grupo III y V, tal como el arseniuro de galio, GaAs. Con dos tipos diferentes de átomo, la estructura no necesita ser puramente covalente y los enlaces en estas estructuras tienen cierto carácter iónico; existe cierta carga positiva en los átomos de Zn o Ga, balanceada por la carga negativa en el S o As.

Una sola estructura cristalina puede presentar más de un tipo de enlace; así, las moléculas orgánicas están enlazadas entre sí formando sólidos, por medio de fuerzas de van der Waals.



Un ejemplo interesante de enlace mixto en un cristal monoatómico es el grafito. Esta es una estructura en capas de átomos de carbono, arreglados en redes planas hexagonales, como se muestra en la siguiente figura. Una sola capa constituye una molécula gigante, enlazada en forma covalente por medio de enlaces híbridos sp^2. Los electrones p_z restantes en cada átomo forman algo que semeja a un enlace metálico dentro de la capa, de modo que el grafito es un tipo de metal bidimensional, con buena conductividad solo en el plano de las capas. El enlace residual entre las capas es bastante débil, de aquí el fácil clivaje que da el grafito a sus propiedades lubricantes.

En el espacio tridimensional (3D) solo existen 14 estructuras que pueden generar un llenado total.



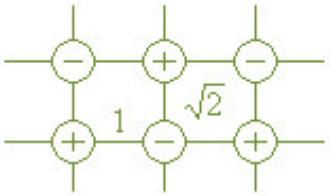
ENERGÍA INTERNA DE INTERACCIÓN: Para los sólidos iónicos la energía interna de interacción se puede escribir como:

$$U = U_{repulsiva} + U_{atractiva}$$

La parte repulsiva U_r, se debe al traslape de la nube de electrones. La parte atractiva se puede escribir explícitamente como:

$$U_a = \frac{1}{2}\sum_{i,j} \mp \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{ij}}$$

En la red cuadrada sin frontera, como es el caso de la estructura de la Sal común o NaCl, cada átomo tiene 4 primeros vecinos (todos tienen el mismo entorno).



Por ello se puede escribir: $U_a = \frac{N}{2}\sum_{i\neq j} \mp \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{ij}}$

Suponiendo que $R_{ij} = aC_{ij}$, donde a es la distancia interatómica a los primeros vecinos y $C_{ij} = 1$ ó $C_{ij} = \sqrt{2}$, según represente la distancia a los primeros vecinos o a los. Entonces, se tiene que:

$$U_a = \frac{Ne^2}{8\pi\epsilon_0 a}\sum_{j\neq 1}^{N} \mp \frac{1}{C_{ij}}$$

Donde el término $\sum_{j\neq 1}^{N} \mp \frac{1}{C_{ij}}$ se conoce como coeficiente de Madelung y se suele denotar por α.

En el caso más simple, en el que se tiene una cadena lineal, se tiene que:

$$\alpha = 2\sum_{j=1}^{N/2}(-1)^j\frac{1}{j} = 2\left(-1+\frac{1}{2}-\frac{1}{3}+\frac{1}{4}-\cdots\right) = -2\ln 2$$

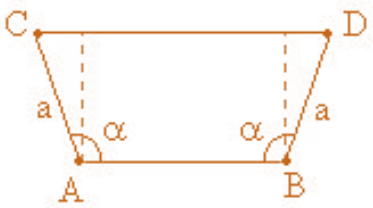
Y como la expansión de Taylor de $\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \cdots$, al evaluar en 1 alrededor de 0, se puede escribir:

$$f(x) = \sum_n \frac{1}{n!}\frac{d^n f(x)}{dx^n}\Big]_{x=x_0}(x-x_0)^n$$

¡La serie es válida si no se corta! Pero como el número de partículas involucradas es del orden de 10^{23}, se puede tomar como que $\to \infty$, entonces x puede ser cualquiera, en particular x = 1.

SIMETRÍAS ROTACIONAL Y TRASLACIONAL: La demostración de la compatibilidad (en dos dimensiones) entre la simetría rotacional y traslacional se puede hacer de la siguiente manera:

Supóngase que A, B, C y D son puntos de la red y están dispuestos como se muestra en la figura. Si se pide que los segmentos CD y AB estén relacionados por: $CD = nAB$; con $n \in \mathbb{Z}$; entonces, se puede demostrar que $CD = AB(1-2\cos\alpha) \Rightarrow n = 1-2\cos\alpha, \quad 0 < \alpha < \pi$.



Si $n = 0 \Rightarrow \alpha = \pi/3 \to$ red triangular.

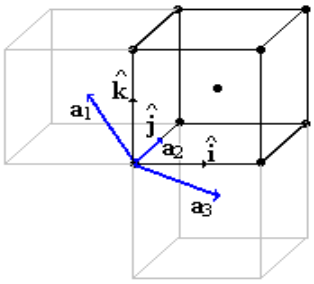
$n = 1 \Rightarrow \alpha = \pi/2 \to$ red cuadrada.

$n = 2 \Rightarrow \alpha = 2\pi/3 \to$ red hexagonal.

NECESIDAD DE IMPUREZAS: No existen los materiales perfectamente puros, de hecho un material con un 99.9999 % de pureza resulta tan costoso que resulta incosteable para todo fin práctico. La perfección cristalina no puede ir más allá de las micras, pues siempre se tienen dislocaciones, fronteras de grano u otras imperfecciones. Las impurezas son importantes en diversos materiales ya que a una temperatura T = 0 se tiene que: $U_p < U_{imp}$ y $S_p < U_{imp}$. Así que para la energía libre $F = U_{int} + ST$; donde el último término de la derecha es la entropía del defecto. Para una temperatura $T \neq 0$ puede ocurrir fácilmente que $F_p > F_{imp}$.

EJEMPLOS DE ESTRUCTURAS CRISTALINAS:

–BCC (Body Center Cube): se caracteriza por ser una estructura cúbica con un punto en el centro que tiene 8 primeros vecinos a una distancia: $a\sqrt{3}/2$, que contribuyen, junto con el centro, a formar 8(1/8) + 1 = 2 puntos contenidos en la celda unitaria.



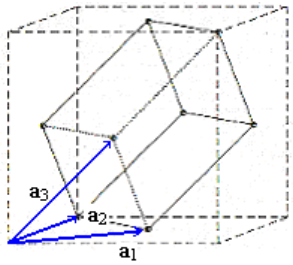
En este caso los vectores de la celda unitaria primitiva son:

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(-\hat{\mathbf{i}} + \hat{\mathbf{j}} + \hat{\mathbf{k}}),\ \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{i}} - \hat{\mathbf{j}} + \hat{\mathbf{k}}),\ \mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{i}} + \hat{\mathbf{j}} - \hat{\mathbf{k}})$$

Con estos, la celda unitaria primitiva ha dejado de ser un cubo. Ahora solo contiene un punto. ¡El centro se ha convertido en vértice!

El volumen (mínimo) de la celda unitaria será entonces: $V = (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2) \cdot \mathbf{a}_3 = a^3/2$.

–FCC (Face Center Cube): tiene 4 puntos completos contenidos en la celda unitaria, pues cada punto en el centro de una cara solo contribuye con la mitad al contenido de la celda.



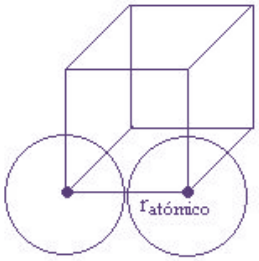
En este caso los vectores de la celda unitaria primitiva son:

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{i}} + \hat{\mathbf{j}}),\ \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{k}} + \hat{\mathbf{i}}),\ \mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{i}} + \hat{\mathbf{j}})$$

La distancia a los primeros vecinos es de: $a\sqrt{2}/2$; y son 12. Su volumen es simplemente: $V = (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2) \cdot \mathbf{a}_3 = a^3/4$; y es el mínimo posible pues solo contiene un punto.

CÁLCULO DE LA DENSIDAD:

Llenado del cubo simple: cada punto tiene 6 vecinos y el cubo contiene solo una esfera. En términos de su volumen $V_c = a^3$; donde $a = 2 \cdot r_{atómico}$, su llenado debido a las esferas que contiene es: $F = \#\varepsilon \cdot 4\pi r_a^3/3 = 1 \cdot 4\pi(a/2)^3/3 = 4\pi a^3/24$.



De modo que su fracción de llenado es: $f = 4\pi r_a^3/3a^3 = \pi/6$.

Para FCC: en el que hay 6 primeros vecinos y equivale a una estructura compacta de esferas, se tienen cuatro esferas contenidas en la celda unitaria con un radio de $R_{FCC} = a\sqrt{2}/4$.

Entonces, su fracción de llenado es: $f = 4 \cdot 4\pi\left(a\sqrt{2}/4\right)^3/3a^3 \approx \pi(1.4)/6$. Así que es un 40 % más compacto.

Para BCC: se tienen dos esferas contenidas con un radio $R_{BCC} = a\sqrt{3}/4$.

Entonces, su fracción de llenado es: $f = 2 \cdot 4\pi\left(a\sqrt{3}/4\right)^3/3a^3\ \pi(1.7)/6$.

RED RECÍPROCA:

La red recíproca se define por los vectores: $\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{\Omega}(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$, $\mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{\Omega}(\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1)$ y $\mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{\Omega}(\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)$

Siendo $\Omega = (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2) \cdot \mathbf{a}_3$. Estos vectores tienen unidades de [1/distancia].

Entonces, un vector de la red recíproca se puede especificar como: $G_h = h_1\mathbf{b}_1 + h_2\mathbf{b}_2 + h_3\mathbf{b}_3$.

Ambas redes, la directa y la recíproca tienen coeficientes enteros.

Aclaración: El espacio recíproco es continuo, mientras que el espacio directo es discreto.

PROPIEDADES:

1. Los vectores de las bases directa y recíproca están relacionados por: $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$.

Demostración: $\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{b}_1 = \mathbf{a}_1 \cdot \frac{2\pi}{\Omega}(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) = \frac{2\pi}{\Omega}(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) \cdot \mathbf{a}_1 = \frac{2\pi}{\Omega}\Omega = 2\pi$

$\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{b}_1 = \mathbf{a}_2 \cdot \frac{2\pi}{\Omega}(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) = \frac{2\pi}{\Omega}(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) \cdot \mathbf{a}_2 = 0$, $\quad \mathbf{a}_3 \cdot \mathbf{b}_1 = \mathbf{a}_3 \cdot \frac{2\pi}{\Omega}(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) = \frac{2\pi}{\Omega}(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) \cdot \mathbf{a}_3 = 0$

Interpretación: si $\mathbf{a}_1 \perp \mathbf{a}_2 \perp \mathbf{a}_3$ y $\mathbf{a}_1 \,||\, \mathbf{b}_1$, entonces, se produce un sistema recíproco también perpendicular. Si los vectores de la red directa no son perpendiculares tampoco lo serán los de la recíproca, aunque tengan algunas características de ortogonalidad con la base de la red directa.

2. Definición: $\Omega^* = (\mathbf{b}_1 \times \mathbf{b}_2) \cdot \mathbf{b}_3 = (2\pi)^3/\Omega$

Demostración: $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c} = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} - \mathbf{a} \cdot \mathbf{c}$ y $\mathbf{a} \times \mathbf{b} \times \mathbf{c} = (\mathbf{a} \cdot \mathbf{c})\mathbf{b} - (\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})\mathbf{c}$

$$\frac{2\pi}{\Omega}(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) \cdot \left(\frac{2\pi}{\Omega}(\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1) \times \frac{2\pi}{\Omega}(\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)\right) = \left(\frac{2\pi}{\Omega}\right)^3 [(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) \cdot (\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1) \times (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)] = \left(\frac{2\pi}{\Omega}\right)^3 [\Omega^2]$$

$$= \frac{(2\pi)^3}{\Omega} = \Omega^* \qquad \therefore \text{ ¡La red recíproca es más pequeña!}$$

3. Para dos vectores arbitrarios, uno de la red directa $\mathbf{R}_l$ y otro de la recíproca $\mathbf{G}_h$ se tiene: $\mathbf{R}_l \cdot \mathbf{G}_h = 2\pi\mu$; $\mu \in \mathbb{Z}$.

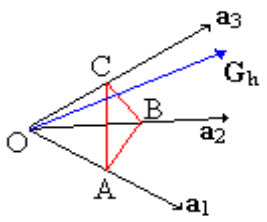
Demostración: se sigue de las expresión $(l_1\mathbf{a}_1 + l_2\mathbf{a}_2 + l_3\mathbf{a}_3) \cdot (h_1\mathbf{b}_1 + h_2\mathbf{b}_2 + h_3\mathbf{b}_3)$.

4. Los planos (en la red recíproca) de un cristal pueden hallarse mediante los vectores de la forma $\mathbf{G}_L \perp (h_1, h_2, h_3)$ donde $\mathbf{G}_L$ son vectores de la red recíproca y (h_1, h_2, h_3) son los índices de Miller del cristal.

Demostración: por construcción, como los segmentos: $OA = \mathbf{a}_1/h_1$, $OB = \mathbf{a}_2/h_2 = \mathbf{a}_3/h_3$; siendo el índice de Miller (h_1, h_2, h_3). Entonces:

$$\mathbf{G}_h \cdot \mathbf{AB} = (h_1\mathbf{b}_1 + h_2\mathbf{b}_2 + h_3\mathbf{b}_3) \cdot \left(\frac{\mathbf{a}_1}{h_1} - \frac{\mathbf{a}_2}{h_2}\right) = 0 \quad (*)$$

$$\mathbf{G}_h \cdot \mathbf{AB} = (h_1\mathbf{b}_1 + h_2\mathbf{b}_2 + h_3\mathbf{b}_3) \cdot \left(\frac{\mathbf{a}_1}{h_1} - \frac{\mathbf{a}_3}{h_3}\right) = 0$$

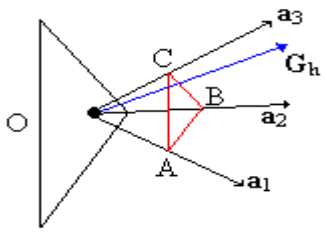


Lo cual es cierto por la propiedad 1.

$\therefore$ Si $\mathbf{G}_h$ es $\perp$ a dos vectores no colineales pertenecientes al plano P, entonces: $\mathbf{G}_h \perp$ P.

El análogo en la red directa es que, un vector perpendicular a los índices de Miller es también perpendicular a los plenos del cristal, cuando $\mathbf{a}_1 \perp \mathbf{a}_2 \perp \mathbf{a}_3$, lo cual es independiente de si los vectores de la red recíproca $\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$, $\mathbf{b}_3$ también son perpendiculares entre sí o no.

5. La distancia entre planos adyacentes, de la familia de planos (h_1, h_2 , h_3), en de la red directa es:



$$d_h = \mathbf{OA} \cdot \frac{\mathbf{G_h}}{|\mathbf{G_h}|} = \frac{2\pi}{|\mathbf{G_h}|}$$

Usando la relación (*).

$\therefore$ Si los índices de Miller son más sencillos la distancia interplanar es más grande.

Comentarios:

Usualmente las estructuras cristalinas más importantes son las de mayor densidad.

La red recíproca se construye con las propiedades de la celda unitaria, de modo que si la celda unitaria $\to \infty$, entonces, la red recíproca se colapsa.

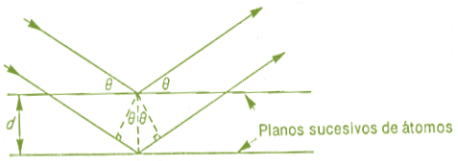
La red directa es muy útil para el estudio de cristales regulares por lo que se utilizan sus propiedades continuamente.

DIFRACCIÓN: Este método se utiliza para determinar el arreglo de los átomos; es decir, la simetría y la estructura de los sólidos. Es un caso particular de interferencia y en principio puede hacerse con cualquier partícula (onda). Las ondas interfieren entre si y generan un patrón de difracción.

Ley de Bragg: Considérense dos planos sucesivos de átomos en una estructura, separados una distancia d_h. Al hacer incidir un haz de rayos x, por ejemplo; los que provienen de los átomos en un plano dado serán dispersados en fase, uno con respecto al otro, si se satisface la condición de reflexión (especular), el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión.

En cristalografía de rayos x se acostumbra usar el ángulo rasante θ en lugar del ángulo de incidencia, de modo que el haz de rayos x es desviado en un ángulo de 2θ.

Pero la reflexión coherente desde un solo plano no es suficiente; también es necesario que los planos sucesivos dispersen en fase. En la figura se ve que esto sucede así cuando:

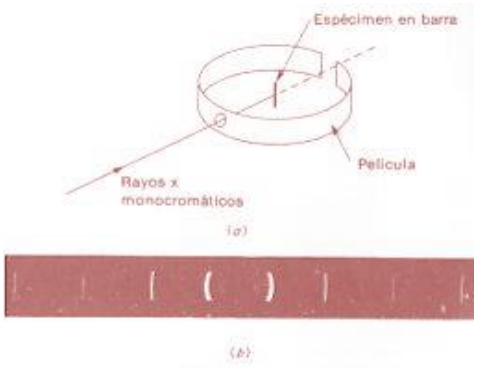


$$2d_h \sin\theta = n\lambda;\ n \in \mathbb{Z}$$

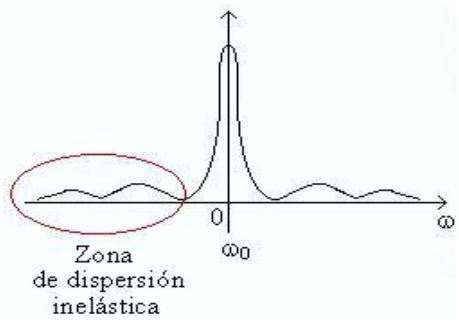
Nota: Por lo general $n \approx 1$, entonces, $\sin\theta \leq 1$. $\therefore \lambda/2 \ \ \lambda/2d_h \leq 1$ y como $d \approx 1\,\text{Å} \ \Rightarrow \lambda \sim 1\,\text{Å} \Rightarrow$. Por eso se usan rayos x, porque su longitud es comparable con estas distancias.

Cuando θ es casi 90°, la ecuación de Bragg indica que es muy sensible al valor preciso de d_h. Por tanto, pueden obtenerse dimensiones muy exactas de la celda unitaria y esto proporciona un método valioso para determinar la dilatación térmica.

Patrón de polvo: Determina valores del ángulo de Bragg para una longitud de onda fija. Se usa radiación monocromática (por ejemplo, Cu, K_α, $\lambda = 1.54$. La muestra es un alambre policristalino, o bien, una barra hecha de granos aglutinados; se necesitan muchos cristales pequeños para que algunos tengan cada plano orientado en el ángulo de Bragg respecto a los rayos x incidentes. Los rayos x son dispersaos a lo largo de conos de semiángulo 2θ con el haz incidente como eje, de modo que en la fotografía aparecen anillos. A partir de los valores de θ y las intensidades relativas aproximadas puede determinarse la celda unitaria y alguna información estructural.



Dispersión elástica: En lo anterior se ha supuesto que la dispersión es elástica. La velocidad de propagación de la luz en el medio es c/n (n es el índice de refracción), la dispersión es elástica cuando el fotón emitido es de la misma energía que el incidente. Esta dispersión da información estática del sólido.

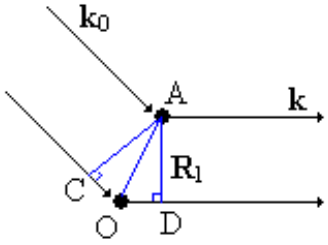


La zona de dispersión inelástica da la información dinámica, como las características de vibración, etc. Para su estudio se usan métodos como la espectroscopia Raman.

ECUACIONES DE VON LAGUE:

Sean: $\mathbf{k}_0 = \frac{2\pi}{\lambda}\hat{\mathbf{S}}_0$ y $\mathbf{k} = \frac{2\pi}{\lambda}\hat{\mathbf{S}}$.

Entonces, según se ve en la figura, $OC = -\mathbf{R_l} \cdot \hat{\mathbf{S}}_0$ y $OD = \mathbf{R_l} \cdot \hat{\mathbf{S}}$.



$\Rightarrow$ $\mathbf{R_l} \cdot (\hat{\mathbf{S}} - \hat{\mathbf{S}}_0) = OC + OD = n_l\lambda$; o bien,

$\mathbf{R_l} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) = 2\pi R_l$, para todo R_l.

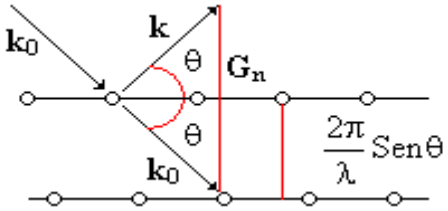
Escribiendo: $(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) = \mathbf{G_n} = h_1\mathbf{b}_1 + h_2\mathbf{b}_2 + h_3\mathbf{b}_3$

En cualquier sitio de la red directa donde el término de la izquierda es un vector de la red directa y el de la derecha de la recíproca.

Suponiendo $\mathbf{k}_0$ fijo de entrada (incidente) entonces, si se miden los $\mathbf{k}$'s con interferencia constructiva en el patrón de difracción (puntos brillantes) lo que se está viendo es ¡la red recíproca!

Equivalencia entre las ecuaciones de Von Lague y la ley de Bragg:

Sea: $\mathbf{G}_h = n(h_1'\mathbf{b}_1 + h_2'\mathbf{b}_2 + h_3'\mathbf{b}_3) = n\,\mathbf{G}_n'$;



donde h_1', h_2'y h_3' son primos relativos y n es un máximo común divisor. Entonces, las ecuaciones de Von Lague permiten escribir:

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = n\,\mathbf{G}_n'.$$

Entonces, como $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}_0| = 2\pi/\lambda$ y la distancia interplanar es $d_{h'} = 2\pi/|\mathbf{G}_{h'}|$.

De la figura se tiene que: $|\mathbf{G}_n| = 2\,\frac{2\pi}{\lambda}\,\text{Sen}\theta$.

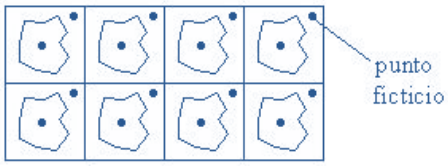
$$\therefore \quad \frac{2\pi}{\lambda}\,2\,\text{Sen}\theta = n\,|\mathbf{G}_{n'}| = n\,2\pi/d_{h'}$$

$$\therefore \quad 2\,d_{h'}\,\text{Sen}\theta = n\lambda$$

Que corresponde a la familia de planos caracterizada por el índice de Miller: $[h_1'\ h_2'\ h_3']$.

Nota: La distancia entre planos solo se calcula para la red directa, nunca para la red recíproca.

Se ha podido determinar en qué dirección se tiene la interferencia constructiva suponiendo que el centro de dispersión es cualquier punto ficticio dentro de la celda unitaria.



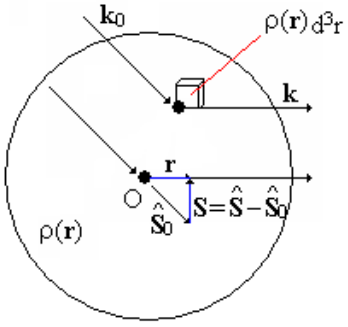
La absorción y emisión tiene que ver con la nube electrónica no con el centro del átomo.

Factor de dispersión atómica: La diferencia de fase (camino óptico) estará dada por:

$$\varphi = (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)\cdot\ \mathbf{r} = \frac{2\pi}{\lambda}\mathbf{S}\cdot\mathbf{r}$$

$\therefore$ el factor de dispersión atómica es:

$$f(\mathbf{S}) = \int d^3r\, e^{i\varphi}\ \rho(\mathbf{r}) = \int e^{i(2\pi/\lambda)\,\mathbf{S}\cdot\mathbf{r}}\,\rho(\mathbf{r})r^2\,\text{Sen}\theta\,dr\,d\theta\,d\varphi$$



Para un átomo con orbital "S" y número atómico $Z = \int d^3r\,\rho(\mathbf{r})$.

Habiendo tomado $\psi(\mathbf{r}, t) = \varphi(\mathbf{r})e^{i\omega t}$; con $\omega = E/\hbar$.

$\therefore\ \rho(\mathbf{r}) = |\psi|^2$, que resulta independiente del tiempo en general.

Factor geométrico de la estructura: dependiendo de la geometría (de la celda unitaria) pueden haber varios átomos, de modo que la interferencia podrá ser de los tipos:

a) Entre celdas unitarias (Ley de Bragg).

b) Entre átomos de la celda unitaria.

c) En la nube electrónica (factor de dispersión atómica).

En la celda unitaria se tiene: $\mathbf{F(S)} = \sum_j f_j \, e^{i(2\pi/\lambda)\, \mathbf{S}\,\cdot\,\mathbf{R}_j}$; donde f_j representa la función para cada átomo y $\mathbf{R}_j$ es la posición del átomo respecto al punto matemático que representa la celda unitaria.

Como $\frac{2\pi}{\lambda}\mathbf{s} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = \mathbf{G}_n = n(h_1' \, \mathbf{b}_1, h_2' \, \mathbf{b}_2, h_3' \, \mathbf{b}_3)$; y teniendo a $\mathbf{R}_j = u_j \, \mathbf{a}_1 + v_j \, \mathbf{a}_2 + w_j \, \mathbf{a}_3$ en la que uj, vj y wj $\in \mathbb{R}$. Entonces se puede escribir: $F_{h1',\, h2',\, h3'} = \sum_j f_j \, e^{i2\pi \, n(h1' \, uj \, + \, h2' \, vj \, + \, h3' \, wj)}$.

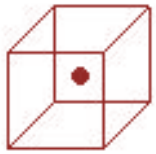
Así que toda la intensidad dentro de la celda unitaria es:

$$I_{h1',\, h2',\, h3'} = | F_{h1',\, h2',\, h3'} |^2$$

$$= [\sum_j f_j \, \text{Cos}\, 2\pi n(h_1'u_j + h_2'v_j + h_3'w_j)]^2 + [\sum_j f_j \, i\text{Sen}\, 2\pi n(h_1'u_j + h_2'v_j + h_3'w_j)]^2$$

Donde f_j es el factor de dispersión de cada átomo.

Ejemplo: Considérese una estructura BCC, con $R_1 = (0, 0, 0)$ y $R_2 = (1/2, ½, ½)$ para una celda unitaria (no primitiva) y supóngase que $f_j = f$.



$$I \sim f^2\{1 + \text{Cos}\,[\pi n(h_1' + h_2' + h_3')]\}^2 + f^2 \, \text{Sen}^2\,[\pi n(h_1' + h_2' + h_3')]$$

$$= \begin{cases} 4f^2 \text{ si } \; n(h_1' + h_2' + h_3') \text{ es } \quad \text{par} \\ 0 \;\; \text{si } \; n(h_1' + h_2' + h_3') \text{ es } \quad \text{impar} \end{cases}$$

Aunque ambas soluciones cumplen la Ley de Bragg, solo las primeras ($\neq 0$) aparecen como puntos brillantes.

Las h's marcan números para planos de la red directa, aunque se hallan encontrado en términos de vectores de la red recíproca y su base $\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$, $\mathbf{b}_3$.

Los números h_1, h_2, h_3 se determinan con la ley de Bragg o con la de Von Lague que son equivalentes.

– FCC: Esta estructura tiene 4 puntos; y sus vectores base se describen fácilmente por:

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{j}} + \hat{\mathbf{k}}),\ \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{k}} + \hat{\mathbf{i}}),\ \mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{i}} + \hat{\mathbf{j}}).$$

Con: $\mathbf{R}_j = u_j \, \mathbf{a}_1 + v_j \, \mathbf{a}_2 + w_j \, \mathbf{a}_3$; y $\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(0,1,1)$, $\mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(1,0,1)$, $\mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(1, 1, 0)$, se tiene para:

$$I \sim f^2\{[1 + \text{Cos}\,\pi n(h_1' + h_2') + \text{Cos}\,\pi n(h_2' + h_3') + \text{Cos}\,\pi n(h_1' + h_3')]^2$$

$$+ [\text{Sen}\,\pi n(h_1' + h_2') + \text{Sen}\,\pi n(h_2' + h_3') + \text{Sen}\,\pi n(h_1' + h_3')]^2\}$$

Las siguientes 8 posibilidades:

h_1'	h_2'	h_3'		
Par	Par	Par	$\rightarrow$	$I \sim f^2 \{[(\pm 1) + (\pm 1) + (\pm 1) + 1]^2 + [0]^2\} = 16\ f^2$
Par	Par	Impar	$\rightarrow$	$I \sim f^2 \{[1 + 0 + 0 + 1]^2 + [0 + 1 + 1]^2\} = 8\ f^2$
Par	Impar	Par	$\rightarrow$	$I \sim f^2 \{[0 + 1 + 0 + 1]^2 + [0 + 0 + 1]^2\} = 8\ f^2$
Par	Impar	Impar	$\rightarrow$	$I \sim f^2 \{[0 + 0 + 1 + 1]^2 + [1 + 1 + 0]^2\} = 8\ f^2$
Impar	Par	Par	$\rightarrow$	$I \sim f^2 \{[0 + 1 + 0 + 1]^2 + [1 + 0 + 1]^2\} = 8\ f^2$
Impar	Par	Impar	$\rightarrow$	$I \sim f^2 \{[0 + 0 + 1 + 1]^2 + [1 + 1 + 0]^2\} = 8\ f^2$
Impar	Impar	Par	$\rightarrow$	$I \sim f^2 \{[1 + 1 + 1 + 1]^2 + [0 + 0 + 0]^2\} = 16\ f^2$
Impar	Impar	Impar	$\rightarrow$	$I \sim f^2 \{[1 + 0 + 0 + 1]^2 + [0 + 1 + 1]^2\} = 8\ f^2$

$\therefore$ Si h_1', h_2' y h_3' son pares o impares los tres $\Rightarrow I \sim 16\ f^2$, en los otros casos $I \sim 8\ f^2$.

II. Dinámica de Red.-

FONONES: El término de fonón originalmente se refería a algunos aspectos de las propagaciones sonoras (el sonido es la propagación de una onda longitudinal que transmite diferencias de presión). Sin embargo, hoy en día este término va más allá. Los fonones son en realidad los modos de vibración.

Las partículas libres se mueven de un punto a otro; en cambio, cuando una onda se propaga en algún medio material, las partículas se mueven alrededor de su posición de equilibrio aún que, la energía si se propaga más allá.

En un cristal las partículas se mueven sin modificar la estructura. Según la mecánica clásica a temperatura $T = 0°$ K la energía cinética de las partículas es cero; pero en mecánica cuántica, por el principio de incertidumbre ($\hbar = \Delta x\, \Delta v$) se tiene que las partículas siempre están en movimiento, aún a temperatura cero.

En general hay tres grados de libertad (modos perpendiculares): uno longitudinal y dos transversales.

Considérese un potencial V(x), como una función continua de la posición y n-diferenciable:

$$V(x) = V(x_0) + \left.\frac{dV}{dx}\right|_{x=x_0} (x - x_0) + \frac{1}{2}\left.\frac{d^2V}{dx^2}\right|_{x=x_0} (x - x_0)^2 + \delta[(x - x_0)^3]$$

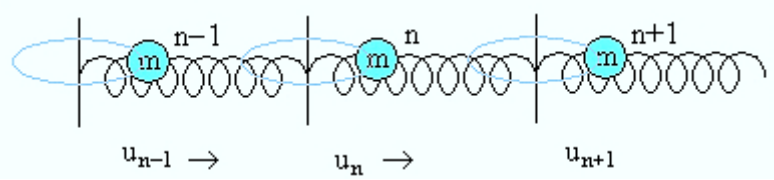
Redefiniendo el primer término, que es una constante, como $V(x_0) \equiv 0$; y suponiendo que la posición de equilibrio de un átomo se encuentra en x_0; entonces, el segundo término también es cero. Además para desplazamientos pequeños $\delta[(x - x_0)^3] \to 0$. De modo que se puede escribir:

$$V(x) \cong \frac{1}{2}\left.\frac{d^2V}{dx^2}\right|_{x=x_0} (x - x_0)^2 \qquad V(x) \cong \frac{\beta}{2}(x - x_0)^2$$

De donde: $$F(x) = -\frac{dV(x)}{dx} = -\beta(x - x_0)$$ "Ley de Hooke".

Lo cual resulta independiente del sólido en estudio, siempre que el desplazamiento sea pequeño alrededor de la posición de equilibrio.

Esto permite hacer una representación en la que la interacción entre átomos se dé mediante resortes.



¡Cualquier potencial se puede representar por la ley de Hooke!

Entonces, en el caso más sencillo se puede escribir la ecuación de movimiento (Ley de Newton) como:

$$m\frac{du_R^2}{dt^2} = \beta(u_{n-1} - u_n) - \beta(u_n - u_{n-1})$$

Entonces, para resolver este sistema de n ecuaciones de segundo grado lineales (por el teorema de unicidad) si se tiene una solución que cumpla las condiciones de frontera, esa es la solución.

Por lo tanto se propone la solución $u_n = Ae^{i\,(kna\,-\,\omega\,t)}$ lo cual se puede denotar por v_n.

Así que, sustituyendo la solución se tiene que: $-\omega^2 v_n = \beta(v_{n+1} + v_{n-1} - 2v_n) \cong \frac{d^2}{dt^2}(v_n\, e^{-i\,\omega\,t})$

que representa sólo la parte temporal (falta la parte espacial, esto haría que dejara de ser una onda estacionaria perdiendo la aproximación armónica y convirtiéndose en un problema dinámico).

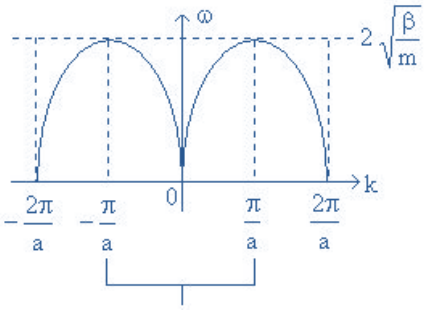
Entonces, la parte espacial es: $-m\,\omega^2 = \beta(e^{i\,ka} - e^{-i\,ka} - 2) = 2\beta(\text{Cos } ka - 1)$, o simplemente:

$$\omega^2 = \frac{2\beta}{m}(\text{Cos } ka - 1)$$

Esta es la **Relación de Dispersión**, y ¡es muy importante!

Ya que $\text{Cos } 2\theta = \text{Cos}^2\,\theta - \text{Sen}^2\,\theta = 1 - 2\,\text{Sen}^2\,\theta \Rightarrow 1 - \text{Cos } 2\theta = 2\,\text{Sen}^2\,\theta$.

Así se tiene que se puede escribir: $\omega = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}}\,|\text{Sen } ka|$.



Primera Zona de Brillouin

Donde la k no es un vector del espacio recíproco, aunque tenga unidades del espacio recíproco (en general no es un entero).

Esta ecuación permite establecer la Primera Zona de Brillouin, que contiene todos los modos fonónicos y que es fundamental en el estudio de cristales por la simetría traslacional que presenta, que permite definir la red recíproca.

Por la construcción de Wigner-Seitz, se tiene: para la red directa $\{\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3\}$, y para la red recíproca $\{\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3\}$. Donde a y b se relacionan por $b_i = 2\pi/a_j$.

En general solo los primeros vecinos son tomados en cuenta, pero hay casos en que resulta necesario considerar los segundos vecinos o más.

IMPORTANCIA DE LA PRIMERA ZONA DE BRILLOUIN:

Definición: $k' = k + \frac{2\pi}{a}l,\ l \in \mathbb{Z} \quad \Rightarrow \quad u_n^{(k')} = Ae^{i(kna\,-\,\omega t)}e^{i2\pi ln} = u_n^{(k)}$

Entonces, da lo mismo para cualquier desplazamiento (estado vibracional). Fuera de la zona se tiene que cualquier modo resulta estrictamente igual a uno dentro de la zona de Brillouin. (habiendo sumado un vector de la red recíproca, pero con una traslación que lo regresa a esta zona).

Es importante notar que lo mismo ocurre con los electrones mientras exista simetría traslacional.

Para cristales amorfos, en que no hay simetría traslacional no existe una teoría general. Para su estudio se utiliza un método de perturbaciones del tipo de Anderson y Abraham (2D), que localiza todos los estados. La publicación relacionada constituye un trabajo importante de física del estado sólido. Sin embargo, este método está limitado por la correlación electrónica; es decir, la dinámica del movimiento de los electrones.

Si se tiene un cristal unidimensional, sin considerar efectos de superficie, sólo los de bulto, en el que participan todos los átomos y por ello los efectos de superficie resultan despreciables ($N \to \infty \Rightarrow 6N^2/N^3 \to 0$); entonces, se puede definir una frontera cíclica de modo que $u_{N+1} = u_1$ (juntando cabeza con cola de la cadena atómica) y así, hacer al sistema más homogéneo.

Nota: lo anterior es equivalente dejando las cadenas abiertas y haciendo $N \to \infty$.

Condición de frontera: $u_{N+1} = u_1$.

Esta condición conduce a: $e^{ikNa} = 1$ al sustituir en ambos lados de la ecuación, y $\Rightarrow k = \frac{2\pi}{Na} l$; $l \in \mathbb{Z}$.

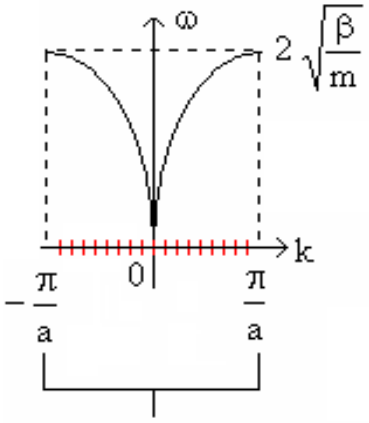
$\therefore$ las k's están cuantizadas debido a las condiciones de frontera (como en el caso de la mecánica cuántica para la ecuación de Schrödinger, que es una difusión de probabilidad).

$\Rightarrow$ el número total de k's permitidas en la primera zona de Brillouin es:

$$\#\ k's = \frac{2\pi/a}{2\pi/Na} = N$$

Donde N es el número de átomos, y por tanto el número de grados de libertad y de modos normales de vibración.

Cada k corresponde a un modo normal de vibración, por lo que cada k es un fonón.



Zona de Brillouin

Los modos normales de vibración están relacionados con una base extendida en el espacio K, que tiene que ver con las vibraciones de todos y cada uno de los átomos, y se expresan en la primera zona de Brillouin.

Ejemplo: supóngase un sistema vibrando, dos átomos en modo 3 y cuatro en modo 2. Cada modo es una combinación lineal. Este es un lenguaje abreviado y exacto (si la energía no es muy grande).

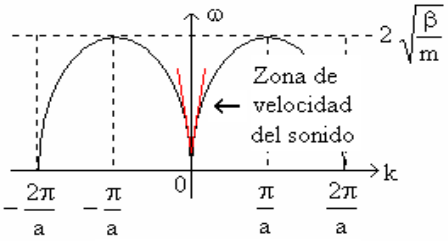
Para los estados con mucha energía ¡da lo mismo decir cómo se mueven todos!

Frecuentemente la primera zona de Brillouin es la única que requiere ser estudiada, pues en la mayoría de los casos contiene toda la física del sistema, en niveles bajos de temperatura (temperatura ambiente).

Velocidad del sonido: Si $k << 1$ $\Rightarrow \lambda >> a$, por lo que $\cos ka \cong 1 - \frac{(ka)^2}{2}$ y $\therefore\ \omega = \sqrt{\frac{\beta}{m}}\, ka$.

La onda no decae con la distancia, es un estado extendido.

En este caso, la velocidad de grupo es igual a la velocidad de fase. Así se tiene que: $v_f = v_g = \sqrt{\frac{\beta}{m}}\, a$.



Dónde: $v_g = \nabla_k \omega$ (3D) o $v_g = \frac{d}{dt}\omega$ (1D); y $v_f = \omega/k$.

La líneas rectas marcan la zona que es prácticamente lineal y que constituyen la zona de velocidad del sonido característica del material.

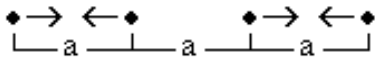
Una onda así, se propaga por el material como si fuese continuo respondiendo únicamente al promedio de la densidad.

La β, en la ecuación, corresponde a la interacción atómica y a la masa m. Mientras más fuerte sea el amarre entre átomos más grande será la velocidad del sonido.

MODO EXTENDIDO: Para $k \approx \pm \pi/a \Rightarrow v_g = 0$. Así que: $u_n = Ae^{i(n\pi - \omega t)} = (-1)^n u_0$.

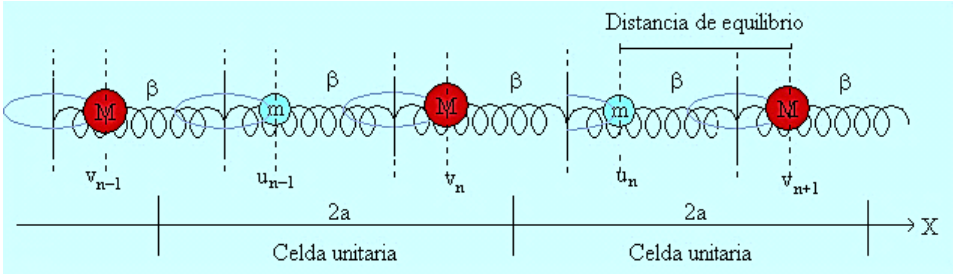
Donde la longitud de onda es 2a.

En este caso todos tienen la misma amplitud, pero se mueven contrariamente.



La onda no decae con la distancia, está en un estado extendido (no local, que si decae).

EL PROBLEMA DE DOS ÁTOMOS DIFERENTES: Como en el caso del NaCl (1D), cuando se tienen cadenas diatómicas,



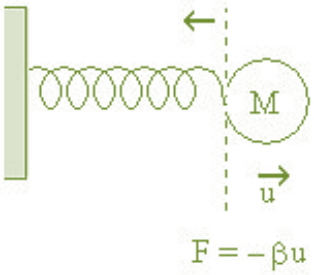
suponiendo que la β no cambia se tienen las siguientes ecuaciones de movimiento:

$$m\ddot{u}_n = \beta(v_n - u_n) - \beta(u_n - v_{n-1}) \qquad y \qquad m\ddot{v}_n = \beta(u_{n+1} - v_n) - \beta(v_n - u_n)$$

donde las u's representan los desplazamientos de las masas pequeñas "m" y las v's los correspondientes a las masas grandes "M".

Lo importante son los desplazamientos. Si van en dirección $+X \Rightarrow F > 0$, si van en dirección $-X \Rightarrow F < 0$.

Por el teorema de unicidad, si las ecuaciones satisfacen condiciones iniciales y a la frontera, entonces son la solución.



Sean: $u_n = Ae^{i[nk(2a) - \omega t]}$ y $v_n = Be^{i[nk(2a) + ka - \omega t]}$

Donde en la última ecuación, ka marca la diferencia de fase de la posición de las masas grandes "M" respecto de las pequeñas "m". Sustituyendo las soluciones se obtiene:

$$-m\omega^2 A = \beta\,[Be^{ika} + Be^{-ika} - 2A] \qquad y \qquad -M\omega^2 B = \beta\,[Ae^{ika} + Ae^{-ika} - 2B] \qquad [*]$$

Esto es, dos ecuaciones con dos incógnitas (con A = B = 0 como solución trivial). Para que tenga solución única el determinante tiene que ser cero:

$$\begin{vmatrix} 2\beta - m\omega^2 & -\beta(e^{ika} + e^{-ika}) \\ -\beta(e^{ika} + e^{-ika}) & 2\beta - M\omega^2 \end{vmatrix} = 0$$

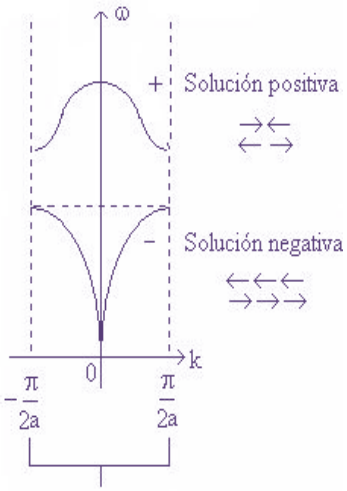
$\Rightarrow \quad (2\beta - m\omega^2)(2\beta - M\omega^2) - \beta^2 4\,\mathrm{Cos}^2 ka = 0$

$\Rightarrow \quad mM\omega^4 - 2\beta(m+M)\omega^2 + 4\beta^2(1 - \mathrm{Sen}^2 ka) = 0$

$$\Rightarrow \quad \omega^2 = \frac{1}{2mM}\left\{2\beta(m+M) \pm 2\beta\sqrt{(m+M)^2 - 4mM(1-\mathrm{Sen}^2 ka)}\right\}$$

$$\Rightarrow \quad \omega^2 = \frac{\beta}{mM}\left\{m+M \pm \sqrt{m^2 + M^2 + 2mM(1-2\mathrm{Sen}^2 ka)}\right\}$$

RELACIÓN DE DISPERSIÓN:



La Zona de Brillouin se reduce (por la relación con la red recíproca que es inversa).

La solución positiva constituye la rama óptica cuyo comportamiento es antioscilatorio en cada dirección, la negativa es la rama acústica y presenta oscilaciones opuestas en las direcciones contiguas.

En la rama acústica la perturbación se propaga como una constante $\omega/k = v_g = v_f$.

¡La velocidad del sonido se propaga en sólido con velocidad constante!

Cuando $k \to 0$ entonces las longitudes de onda son grandes.

Para calcular ω, supóngase M > m. Entonces, según sea $(1 - 2\,\mathrm{Sen}^2 ka) = \mathrm{Cos}\,2ka$ igual a –1 ó 1, se tienen las siguientes soluciones:

$\omega_-^{min} = 0$; (Cos 2ka = 1) $\qquad \omega_-^{max} = \sqrt{\frac{2\beta}{M}}$; (Cos 2ka = –1)

$\omega_+^{min} = \sqrt{\frac{2\beta}{m}}$; (Cos 2ka = –1) $\qquad \omega_+^{max} = \sqrt{\frac{2\beta}{\mu}}$; (Cos 2ka = 1)

En la última se ha tomado la masa reducida $\mu = mM/(m+M)$.

Nota: si el material fuera neutro, entonces ya no presenta reacción óptica, pero las soluciones son iguales respecto al campo electromagnético.

Las amplitudes, para los sólidos iónicos, como el NaCl, son tales que:

$$(2\beta - m\omega^2)A - (2\beta\,\mathrm{Cos}\,ka)B = 0 \quad \text{(viene de [*])} \qquad \Rightarrow \qquad B/A = \frac{2\beta - m\omega^2}{2\beta\mathrm{Cos}ka}.$$

Para $\omega \le \sqrt{\beta/M} \Rightarrow B/A > 0$ y para $\omega \ge \sqrt{\beta/m} \Rightarrow B/A < 0$. Suponiendo que en la primera zona de Brillouin Cos ka > 0, M > 0.

En el límite k << 1 la rama acústica requiere muy poca energía y $\omega = \omega_{max} = \sqrt{2\beta/\mu}$.

Así que $\omega \le \sqrt{\beta/M} \Rightarrow B/A > 0$, pero si $k << 1 \Rightarrow B/A \to 1$.

Y para $\omega \ge \sqrt{\beta/m} \Rightarrow B/A < 0$, cuando $k << 1 \Rightarrow B/A \cong -m/M$, donde el signo "–" se debe a la contrafase, A es la dispersión máxima de las masas pequeñas y B la de las grandes.

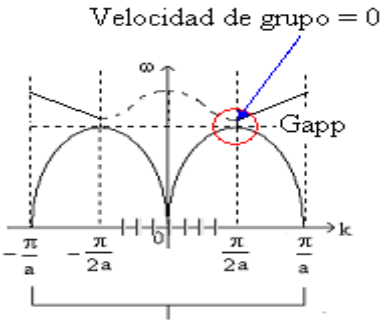
Por tanto, el desplazamiento resulta inversamente proporcional a las masas. Es decir, las masas pequeñas se mueven mucho y las grandes poco.

En otras palabras, el centro de masa no se está moviendo en cada celda unitaria (en la rama óptica), haciendo las veces de un modo respiratorio. En la rama acústica todo el movimiento es en fase.

Para una red de 3 átomos las ecuaciones resultan de 6° grado, cada celda unitaria tendrá parámetro 3a y la zona de Brillouin estará determinada por el número $\pi/3a$.

2 Átomos:

En este caso la relación de dispersión será como la que se muestra en la figura: en la que se aprecia un gapp, formado cuando se han trasladado los segmentos de la rama óptica para continuar luego de la discontinuidad, suavemente.



Segunda Zona de Brillouin

De la ley de Bragg se tiene que $2d \operatorname{Sen}\theta = n\lambda$; entonces, si $\theta = \pi/2$ y $n = 1$, el valor de λ será $2a$.

$$\therefore k = 2\pi/\lambda = \pi/a.$$

3 Átomos:

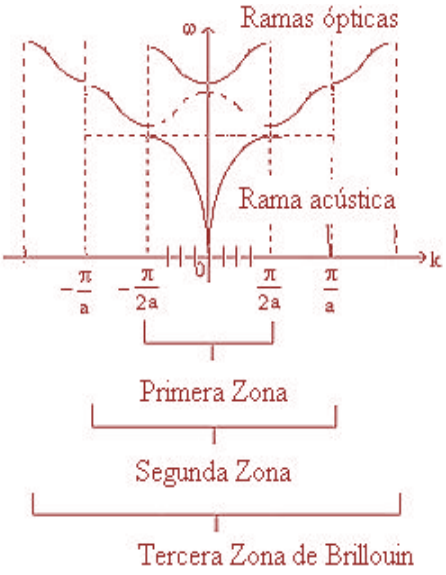
Como en los otros casos siempre se cumple la ley de Bragg en las fronteras de cada zona de Brillouin.

Para N átomos se tendrían N – 1 ramas ópticas y sólo una acústica ($k \to 0 \Leftrightarrow \omega \to 0$, lo cual, para λ grande no requiere mucha energía.

En un sólido de tres dimensiones se siguen teniendo 2 modos transversales y uno longitudinal.

Cuando son tres dimensiones no se puede visualizar ω vs. (k_x, k_y, k_z) por lo que se usan métodos de gradientes.

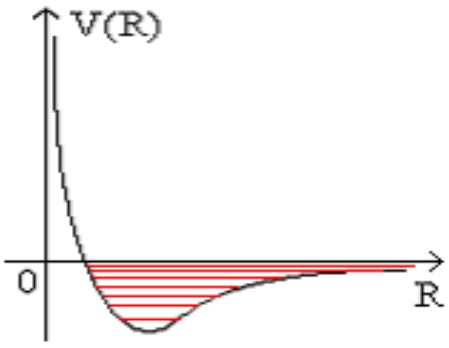
En sistemas de dos dimensiones, con k pequeña, se tiene el gráfico de revolución de la curva para el caso unidimensional; pero si k es grande, entonces la forma se adapta a la celda unitaria.



DENSIDAD DE ESTADOS: La densidad de estados, se puede calcular ya sea entre E y E + δE, o por unidad de energía.

Considérese el promedio temporal $\langle A \rangle_t = \langle A \rangle_{ensamble}$ respecto de alguna propiedad A observable, referida a todos los microestados compatibles; es decir, que tienen valores termodinámicos iguales y que por ello son macroscópicamente indistinguibles. (Aunque en un esquema microscópico se cuente con un sistema de 6N dimensiones, 3N de posición y 3N de velocidad).

La densidad de estados es una cantidad de mucha importancia ya que permite calcular muchas otras cantidades. En ocasiones se puede medir por tunelaje.



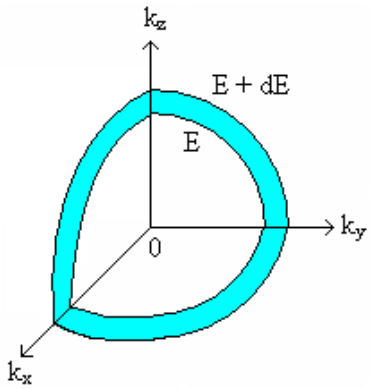
PRINCIPIO ERGÓDICO: $\langle A\rangle_t = \langle A\rangle_{ensamble} = \int A(E)D(E)dE$

Donde A(E) es una propiedad física que no depende explícitamente de la situación electrónica; y D(E) = g(E) representa la densidad de estados, e incluye todas las cantidades $dq_i\ dp_i$.

$$g(E)\,dE = \sum_k 1; \qquad k \cdot ə \cdot \omega(k) \in (\omega, \omega + d\omega)$$

$$g(E)\,dE = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int\int\int d^3k \ \text{(cáscara)}$$

Ejemplo: Para la partícula libre se tiene $E = \hbar^2 k^2/2m$, por lo que en el espacio k se tiene una separación (cuantización) de estados. Para (1D) $2\pi/Na = 2\pi/L$; en (3D) será $(2\pi/L)^3$.



La pregunta que debe contestarse entonces es: ¿cuántos k hay en una cáscara?

$\Rightarrow$ $\qquad d^3k = ds\ dk_\perp$

y $d\omega = \nabla_k \omega \cdot d\mathbf{k} = |\nabla_k \omega|\ dk_\perp$ usando la Regla de la Cadena.

$\Rightarrow$ $\qquad d^3k = ds\ d\omega / |\nabla_k \omega|$

Por lo que se puede escribir: $g(\omega) = \dfrac{V}{(2\pi)^3} \iint_\omega \dfrac{ds}{|\nabla_k \omega|}$ sobre una superficie para una frecuencia dada.

Esta relación puede ser muy complicada, aún que en ocasiones es sencilla.

La conclusión, es que si se conoce la relación de dispersión, entonces, se conoce la densidad de estados.

Para fonones se tiene: $\qquad g(\omega) = \dfrac{V}{(2\pi)^3} \sum_{\sigma=1}^{3} \iint \dfrac{ds}{|\nabla_k \omega_\sigma(\mathbf{k})|};$

$\sigma = 1, 2, 3$ en tres dimensiones, dos transversales y una longitudinal.

Densidad de estados entre ω y $\omega + \delta\omega$:

Así que: $\qquad g(\omega) = \dfrac{V}{(2\pi)^3} \sum_{\sigma=1}^{3} \iint_\omega \dfrac{ds}{|\nabla_k \omega_\sigma(\mathbf{k})|};$

Ejemplo:

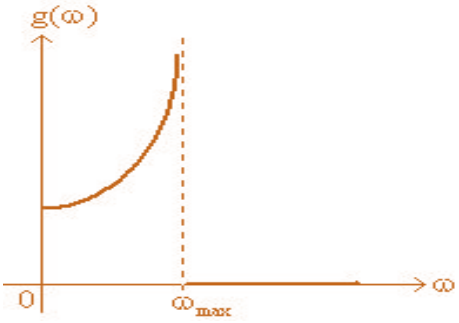
En el caso unidimensional se tiene: $\qquad \omega(k) = 2\sqrt{\dfrac{\beta}{M}} \left|\text{Sen}\dfrac{ka}{2}\right|.$

De modo que: $$\frac{d\omega}{dk} = a\sqrt{\frac{\beta}{M}}\,\mathrm{Cos}\,\frac{ka}{2} = \frac{a}{2}\omega_{max}\sqrt{1-\mathrm{Sen}^2\frac{ka}{2}}.$$

Ya que se desea una función en términos de ω; y como $\omega_{max} = 2\sqrt{\frac{\beta}{M}}$.

$\therefore$ $$\frac{d\omega}{dk} = \frac{a}{2}\sqrt{\omega_{max}^2 - \omega^2}.$$

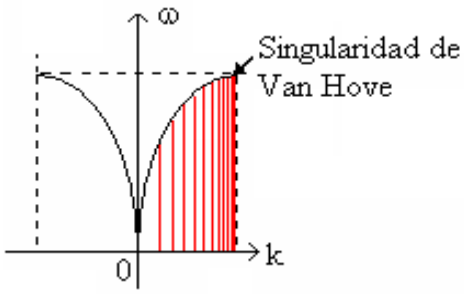
La integral se hace sobre una superficie equi-ω (superficie de dimensión cero), son solo dos puntos, los extremos.



$$\Rightarrow \qquad g(\omega) = \frac{Na}{2\pi}\,\frac{2}{d\omega/dk} = \begin{cases} \dfrac{2N}{\pi\sqrt{\omega_{max}^2-\omega^2}} & \text{si} \quad \omega \le \omega_{max} \\ 0 & \text{si} \quad \omega > \omega_{max} \end{cases}$$

Nota: este es uno de los pocos casos con solución analítica.

En la punta de la gráfica de la relación de dispersión se observa que hay muchos estados, por ello diverge; estos constituyen a su vez puntos en los que la densidad de Van Hove diverge.



Resulta importante para la física localizar las singularidades de Van Hove.

Nota: Para hacerlo para el caso unidimensional diatómico se pueden seguir los pasos:

1. Derivar

2. Poner en términos de ω las k's.

3. Sustituir $g(\omega) = \frac{Na}{2\pi}\,\frac{2}{d\omega/dk}$.

$$\Rightarrow \omega^2 = \frac{\beta}{mM}\left[m+M\pm\sqrt{m^2+M^2+2mMCoska}\right] = \frac{\beta}{mM}(m+M) \pm \frac{\beta}{mM}\sqrt{m^2+M^2+2mMCoska}$$

$$\omega^2 = \beta' \pm \beta''\sqrt{m^2+M^2+2mMCoska} \qquad \Rightarrow \qquad \omega = \left[\beta' \pm \beta''\sqrt{m^2+M^2+2mMCoska}\right]^{1/2}$$

$$\Rightarrow \frac{d\omega}{dk} = \frac{1}{2}\frac{1}{\omega}\cdot\frac{\beta''}{2}\,\frac{1}{\pm\sqrt{m^2+M^2+2mMCoska}}\cdot 2mM(-Senka)\cdot 2a$$

$$= \frac{\beta''mMa(Sen2ka)}{\omega}\,\frac{1}{\pm\sqrt{m^2+M^2+2mMCoska}}$$

$$= \frac{\beta''^2\, mMa(Sen2ka)}{\omega} \frac{1}{-\beta'+\beta'\pm\beta''\sqrt{m^2+M^2+2mMCoska}}$$

$$= \frac{\beta''^2\, mMa(Sen2ka)}{\omega} \frac{1}{-\beta'+\omega} \qquad \text{(hay que tener en cuenta el signo "±")}$$

$$\therefore \frac{d\omega}{dk} = \frac{\beta''^2\, mMa(Sen2ka)}{\omega(\omega-\beta')}; \qquad \text{con } \beta' = \frac{\beta}{mM}(m+M) \qquad \text{y} \qquad \beta'' = \frac{\beta}{mM}$$

Así se tiene entonces que: $g(\omega) = \frac{Na}{2\pi}\frac{2}{d\omega/dk} = \frac{Na}{\pi}\frac{1}{d\omega/dk} = \frac{Na}{\pi}\frac{\omega(\omega-\beta')}{\beta''mMaSen2ka}$

$$\Rightarrow g(\omega) = \frac{N}{\pi}\frac{\omega(\omega-\beta')}{\beta''mMSen2ka}.$$ Sustituyendo los valores de β' y β'' se tiene:

$$g(\omega) = \frac{N}{\pi}\frac{\omega\left[\omega-\frac{\beta}{mM}(m+M)\right]}{\left(\frac{\beta}{mM}\right)^2 mMSen2ka} = \frac{nMN\omega^2-\beta(m+M)N\omega}{\pi\beta^2 Sen2ka}$$

En esta última ecuación, para sustituir Sen 2ka se debe usar la relación de dispersión como sigue:

$$\omega^2 = \frac{\beta}{mM}\left\{m+M\pm\sqrt{m^2+M^2+2mM(1-2Sen^2ka)}\right\}$$

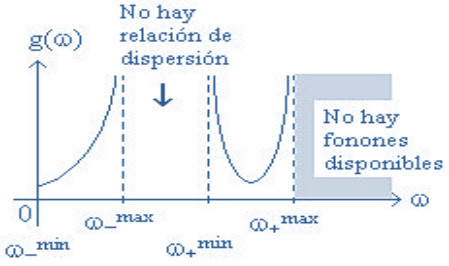
$$\Rightarrow \qquad \omega^2 = \frac{\beta}{mM}\left\{m+M\pm\sqrt{(m+M)^2-4mMSen^2ka)}\right\}$$

$$\Rightarrow \qquad \omega^2 = \left\{\frac{\beta}{\mu}\pm\sqrt{\left(\frac{\beta}{\mu}\right)^2-\frac{4\beta^2}{mM}Sen^2ka)}\right\}$$

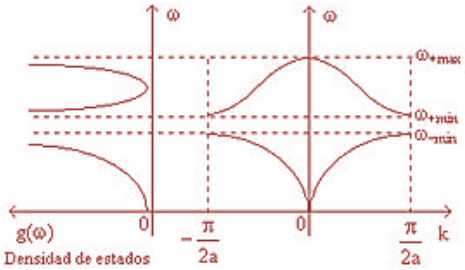
de donde, despejando Sen ka se tiene:

$$Sen\ ka = \sqrt{\left[-\left(\omega^2-\frac{\beta}{\mu}\right)^2+\left(\frac{\beta}{\mu}\right)^2\right]\frac{mM}{4\beta^2}}$$

Ahora se puede escribir g(ω) en términos de ω únicamente.



Nota: como un "truco" nemotécnico se pueden acoplar las gráficas de la densidad de estados y de la relación de dispersión, para recordar mejor el comportamiento de cada zona.



CAPACIDAD CALORÍFICA FONÓNICA: La capacidad calorífica es una propiedad extensiva, que permite conocer la cantidad de energía que se requiere para cambiar la temperatura de una muestra. Cuando es alta, se requiere mucha energía; cuando es baja, poca.

La capacidad específica, en cambio, es una cantidad intensiva. Por lo general, es función de la temperatura y puede depender de la fase.

Teoría clásica: En un sistema con N partículas se tienen 3N grados de libertad que son independientes en términos de los modos de vibración o de las frecuencias de oscilación.

Así se puede escribir: $$E = \sum_{i=1}^{3N}\left(\frac{p_i^2}{2m}+\frac{\beta}{2}q_i^2\right) = \sum_{i=1}^{3N} E_i$$

Donde el promedio de la energía toma la forma:

$$<E> = \frac{\int d^3Np \int d^3NqEe^{-E/k_0T}}{\int d^3Np \int d^3Nqe^{-E/k_0T}}$$

en la que el denominador es un factor de normalización (y habiendo escrito la energía en coordenadas generalizadas no en la forma que implica el hamiltoniano).

$\therefore$ $$<E> = \frac{3N\int dp_1 \int dq_1 E_1 e^{-E_1/k_\beta T}}{\int dp_1 \int dq_1 e^{-E_1/k_\beta T}}$$

de las que hay 3N integrales iguales. ¡Aunque $E_i \neq E_j$ su dependencia de p_i y q_i es la misma!

$\Rightarrow$ $$<E> = 3N\left[\frac{\int_{-\infty}^{\infty} dp \frac{p^2}{2m} e^{-p^2/2mk_\beta T}}{\int_{-\infty}^{\infty} dp e^{-p^2/2mk_\beta T}} + \frac{\int_{-\infty}^{\infty} dp \frac{\beta}{2} q^2 e^{-\beta q^2/2k_\beta T}}{\int_{-\infty}^{\infty} dp e^{-\beta q^2/2k_\beta T}}\right]$$

como: $$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-a^2x^2}dx = \sqrt{\pi/2a} \qquad \text{y} \qquad \int_0^{\infty} e^{-a^2x^2}dx = \frac{\sqrt{\pi}}{4a^3}$$

$\Rightarrow$ $$<E> = 3N\left[\frac{\frac{2\sqrt{\pi}}{4}(2mk_\beta T)^{3/2}}{2\cdot 2m\frac{\sqrt{\pi}}{2}(2mk_\beta T)^{1/2}} + \frac{\frac{\beta}{2}2\frac{\sqrt{\pi}}{4}\left(\frac{2k_\beta T}{\beta}\right)^{3/2}}{2\frac{\sqrt{\pi}}{4}\left(\frac{2k_\beta T}{\beta}\right)^{1/2}}\right]$$

donde ambos términos valen ½ $k_\beta T$; el primero representa la energía cinética y el segundo la potencial. Así pues, cumpliendo el principio de equipartición de la energía se tiene que:

$\Rightarrow$ $$<E> = 3Nk_\beta T$$

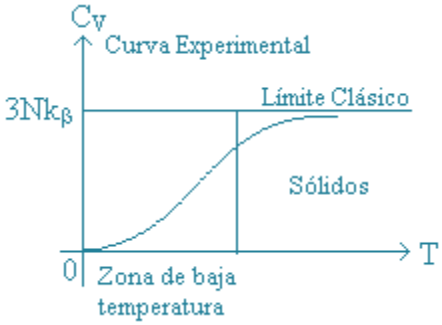
Nota: en un gas ideal, $<E> = (3/2)k_\beta T$; ya que solo se tiene energía cinética y no hay potencial.

CAPACIDAD CALORÍFICA DE UN SÓLIDO: Desde un punto de vista clásico la capacidad calorífica a volumen constante cumple la:

Ley de Dulong-Petit: $$C_V = \left(\frac{\partial < E >}{\partial T}\right)_V = 3Nk_\beta$$

Experimentalmente se observa el comportamiento que se muestra en la gráfica. Aunque la teoría clásica predice una constante únicamente.

La zona de baja temperatura se toma según un enfoque histórico.



Teoría cuántica: Desde el punto de vista de la mecánica cuántica se puede escribir: $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m}{2}\omega^2 \hat{q}^2$,

Con: $\omega^2 = \beta/m$ y $\hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q}$.

$\Rightarrow$ $$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dq^2} + \frac{m}{2}\omega^2 q^2$$

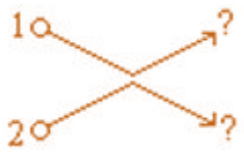
para un solo oscilador armónico unidimensional de una sola partícula y para cada coordenada generalizada.

Así pues, sea: $q = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}\xi \quad \Rightarrow \quad \hat{H} = \frac{\hbar\omega}{2}\left[-\frac{d^2}{d\xi^2} + \xi^2\right]$

Y sean: $\hat{b}^\dagger \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}\left(-\frac{d}{d\xi} + \xi\right)$ y $\hat{b} \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{d}{d\xi} + \xi\right)$ (para bosones)

Donde el primero es el operador adjunto del primero; es decir, su complejo conjugado. Cuando se trata de una matriz es entonces la correspondiente transpuesta.

Nota: los anteriores operadores permiten escribir la 2ª Cuantización (Landau) de la ocupación de estados, que es el lenguaje adecuado para tratar con muchos cuerpos. $\psi(x) \rightarrow \psi$ (estados cuánticos). Ya que las partículas cuánticas, a diferencia de las clásicas, son indistinguibles.



De modo que se puede escribir: $\hat{H} = \hbar\omega(\hat{b}^\dagger \hat{b} + ½)$

Ya que: $\hbar\omega(\hat{b}^\dagger \hat{b})\psi = \frac{\hbar\omega}{2}\left(-\frac{d}{d\xi} + \xi\right)\left(\frac{d}{d\xi} + \xi\right)\psi(\xi) = \frac{\hbar\omega}{2}\left\{-\frac{d^2}{d\xi^2}\psi - \frac{d}{d\xi}[\xi\psi(\xi)] + \xi\frac{d\psi}{d\xi} + \xi^2\psi\right\}$

$= \hat{H}\psi - \frac{\hbar\omega}{2}\psi,$ que es el hamiltoniano para el oscilador armónico.

Aplicando los operadores al revés, se tiene: $\hat{b}\,\hat{b}^{\dagger}\psi = \frac{1}{2}\left\{-\frac{d^2}{d\xi^2}\psi + \frac{d}{d\xi}[\xi\psi(\xi)] - \xi\frac{d\psi}{d\xi} + \xi^2\psi\right\}$

De donde se tiene que: $\hat{b}\,\hat{b}^{\dagger} - \hat{b}^{\dagger}\hat{b} = 1$ "Regla de Conmutación"

Sea: $E' = E - \frac{\hbar\omega}{2}$ $\Rightarrow$ $\hbar\omega\,\hat{b}^{\dagger}\hat{b}\psi_0 = E_0'\psi_0'$; $\psi_0 \rightarrow \hat{b}\psi_0$ que es otro estado.

Donde, claro está, ψ_0 es el estado base del sistema.

$\Rightarrow$ $\hat{b}\,\hbar\omega\,\hat{b}^{\dagger}\hat{b}\psi = \hat{b}\,E_0'\psi$

$\Rightarrow$ $\hbar\omega\,(1 + \hat{b}^{\dagger}\hat{b})(\hat{b}\psi_0) = E_0'(\hat{b}\psi_0)$

$\Rightarrow$ $\hbar\omega\,\hat{b}^{\dagger}\hat{b}\,(\hat{b}\psi_0) = (E_0' - \hbar\omega)(\hat{b}\psi_0)$ que es menor que el estado base.

$\therefore$ $\hat{b}\psi_0 = 0$.

Nota: los fermiones tienen restricciones de ocupación, los bosones no.

$\therefore$ $\left(\frac{d}{d\xi} + \xi\right)\psi_0(\xi) = 0$ $\Rightarrow$ $\psi_0(\xi) = C\,e^{\frac{-\xi^2}{2}}$

Haciendo algo análogo para el operador $\hat{b}^{\dagger}$ se tiene que: $\hat{b}^{\dagger}(\hbar\omega\,\hat{b}^{\dagger}\hat{b})\psi = E'\,\hat{b}^{\dagger}\psi$

$\Rightarrow$ $\hat{b}^{\dagger}\,\hbar\omega\,(-1 + \hat{b}\,\hat{b}^{\dagger})\,\psi = E'\,\hat{b}^{\dagger}\psi$

$\Rightarrow$ $\hbar\omega\,\hat{b}^{\dagger}\hat{b}\,(\hat{b}^{\dagger}\psi) = (E' + \hbar\omega)\,(\hat{b}^{\dagger}\psi)$

energía aplic. Estado

$\therefore$ $\psi_n \sim (\hat{b}^{\dagger})^n\,\psi_0$ de donde ψ es cualquier función de onda.

Así que la energía de los estados del oscilador está dada por: $E_n' = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$; $n = 0, 1, 2, \ldots$

Considerando los 3N fonones, el estado cuántico del sistema se expresa como: $|n_1, n_2, \ldots, n_{3N}\rangle$

Donde n_i es el número de fonones en el estado i (Tipo de Fonón).

$\therefore$ se puede escribir: $H\,|n_1, n_2, \ldots, n_{3N}\rangle = E\,|n_1, n_2, \ldots, n_{3N}\rangle = \Sigma\,(n_i + \frac{1}{2})\hbar\omega_i$.

El lenguaje de la 2ª cuantización permite expresar toda la información de ocupación.

Nota: hay una traslación de energía para quitar una constante.

Es importante notar que aún para $n = 0$, $E_0 \neq 0$; es decir que, aún a temperatura cero, los fonones se siguen moviendo.

PROMEDIOS ENERGÉTICOS:

$$<E> = \frac{\sum_{n=0}^{\infty}\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega e^{-(n+1/2)\hbar\omega/k_\beta T}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n+1/2)\hbar\omega/k_\beta T}}$$

Entonces, para un modo vibracional dado (una ω) la ocupación puede ser infinita:

$$<E> = \hbar\omega \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-nx}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx}} + \frac{1}{2}\hbar\omega = \left[-\frac{d}{dx}\ln\sum_{n} e^{-nx} + \frac{1}{2}\right]\hbar\omega$$

$$= \left[-\frac{d}{dx}\ln\frac{1}{1-e^{-x}} + \frac{1}{2}\right]\hbar\omega = \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_\beta T}-1} + \frac{1}{2}\hbar\omega$$

Para un solo modo.

Nota: aquí ya no hay energía cinética ni potencial, pues no se está considerando como sistema clásico.

Así, en general se tiene para un sólido: $$<E> = \sum_{i=1}^{3N}\left[\frac{\hbar\omega_i}{e^{\hbar\omega_i/k_\beta T}-1} + \frac{1}{2}\hbar\omega_i\right]$$

Modos

El primer término corresponde a la probabilidad tipo Bosse-Einstein.

Si se define $E' = E - \frac{1}{2}\hbar\omega_i$, entonces se puede escribir simplemente: $$<E'> = \sum_{i=1}^{3N}\frac{\hbar\omega_i}{e^{\hbar\omega_i/k_\beta T}-1}.$$

A) MODELO DE EINSTEIN: Este modelo supone que $\omega_i = \omega$; es decir que, todos los osciladores vibran a la misma frecuencia.

De este modo se tiene que: $$<E> = 3N\left[\frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega_i/k_B T}-1} + \frac{1}{2}\hbar\omega\right]$$

$\Rightarrow$ $$C_V = \left(\frac{\partial <E>}{\partial T}\right)_V = 3Nk_B\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/k_B T}}{\left(e^{\hbar\omega/k_B T}-1\right)^2}.$$

Cuando $T \to \infty$ $\Rightarrow$ $C_V \cong 3Nk_B$, lo cual "recupera" el resultado clásico.

Cuando $T \to 0$ $\Rightarrow$ $$C_V \sim 3Nk_B\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)e^{-\hbar\omega/k_B T} \to 0,$$

que coincide cualitativamente con los resultados experimentales.

Nota: es importante observar que en el caso de $T \to \infty$ deja de haber dependencia de T, mientras que cuando $T \to 0$, la dependencia de T sigue existiendo.

B) MODELO DE DEBYE: En este modelo no todas las frecuencias son iguales.

Frecuencia de Debye: $\int_0^{\omega_D} g(\omega)d\omega = 3N.$ "Grados de libertad (3D)".

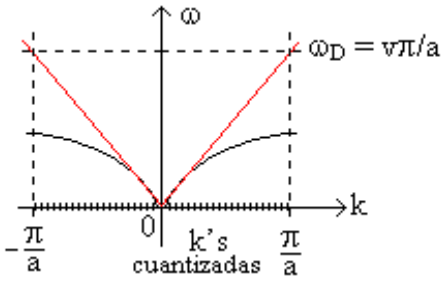
Y es la máxima frecuencia que puede tener un fonón dentro de un sólido.

Supóngase que $\omega = vk$, de modo que se mantenga una dependencia lineal, así se tendrá un tipo de frecuencia para cualquier modo de vibración (2 transversales y uno longitudinal).

Entonces, se tiene para la relación de dispersión $\omega = vk$, que la densidad de estados en función de la frecuencia de oscilación queda dada por:

$$g(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} 3\frac{4\pi k^2}{v}$$

donde el área de la superficie es $4\pi k^2$.



Caso 1D: N grados de libertad

Entonces, en general se tiene: $g(\omega)d\omega = \frac{3V}{2\pi^2}\frac{\omega^2}{v^3}d\omega$ y $\omega_D = (6\pi^2 N/V)v$.

Caso 1D: $g(\omega) = \frac{L}{2\pi}\frac{2}{v}$ $\Rightarrow$ $\int_0^{\omega_D} g(\omega)d\omega = N = \frac{L}{\pi}\frac{\omega_D}{v} = \frac{Na}{\pi}\frac{\omega_D}{v}$ $\therefore \omega_D = v\pi/a.$

Caso 3D: $\omega_D = (6\pi^2 N/V)v$.

Con estos resultados, y suponiendo que las k's están suficientemente cerca entre si como para tomar la integral (la $g(\omega)$ tiene la información de la densidad discreta de estados), se puede escribir el promedio de la energía como:

$$\langle E' \rangle = \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} g(\omega)d\omega = \frac{3V}{2\pi^2 v^3}\int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1},$$

$$\Rightarrow \qquad C_V = \frac{3V}{2\pi^2 v^3}\int_0^{\omega_D} k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/k_B T}\omega^2 d\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}; \qquad [*]$$

en donde, $\frac{V}{(2\pi)^3}$ es el volumen que ocupan los estados en una cáscara esférica del espacio k.

Tomando la derivada y haciendo el cambio de variable $x = \hbar\omega / k_B T$ se puede escribir:

$$C_V = 3k_B \frac{Vk_B^3 T^3}{2\pi^2 \hbar^3 v^3}\int_0^{\omega_D} \frac{e^x x^4 dx}{(e^x - 1)^2}$$

Lo que permite escribir: $C_V = 9Nk_B\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{e^x x^4 dx}{(e^x - 1)^2}$;

donde $\theta_D = \hbar\,\omega_D / k_\beta$ "Temperatura de Debye".

DISCUSIÓN:

Si la $T >> \theta_D$, entonces $x << 1$ y $C_V \cong 9Nk_B\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} x^2 dx = 3Nk_B$.

En cambio, si $T << \theta_D$, tomando mejor la integral [*] (cuyo resultado se obtiene en las tablas de valores numéricos) se obtiene:

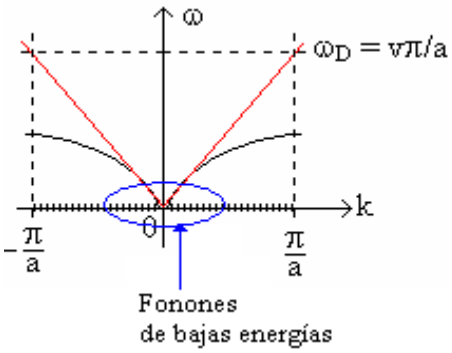
$$\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15} \qquad \Rightarrow \qquad \langle E' \rangle = \frac{3\pi^4 N k_B T^4}{5\theta_D^3}$$

$$\therefore \qquad C_V = \frac{12\pi^4 N k_B}{5}\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3$$

Que es un resultado muy aproximado a los experimentales. En este sentido es un resultado universal, ya que es casi independiente del material y solo depende de la temperatura de Debye θ_D.

Nota: este resultado funciona a bajas temperaturas (4 – 10° K) ya que casi no hay fonones de altas frecuencias.

A altas temperaturas casi cualquier modelo funciona.



III. TEORÍA DE METALES.-

El electrón, con su carga $e = 1.6 \times 10^{-19}$ C se consideran una unidad fundamental.

PRIMER MODELO DE ELECTRONES EN SÓLIDOS:

Dinámica de electrones: el hamiltoniano de un sólido es: $H = H_{el} + H_{ion} + H_{el\text{-}ion} + H_{ext}$.

Dónde: $$H_{el} = \sum_k \frac{p_k^{\,2}}{2m} + \frac{1}{8\pi\varepsilon_0} \sum_{k,k'}{}' \frac{e^2}{|\,r_k - r_k'|}; \qquad \sum_{k,k'}{}' \Rightarrow k \neq k'.$$

Fonones: $$H_{ión} = \sum_i \frac{p_k^{\,2}}{2M_i} + \frac{1}{2} \sum_{i,i'}{}' V_{ión}\,(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i'}).$$

Y la interacción: $$H_{el\text{-}ion} = \sum_{k,i} V_{el\text{-}ión}\,(\mathbf{r}_k - \mathbf{R}_i).$$

Cuando M >> m entonces la dinámica del ión es mucho más lenta.

APROXIMACIÓN DE BORN-OPPENHEIMER: Los electrones (30 órdenes de magnitud más rápidos) se acomodan velozmente a cualquier configuración de los iones; por ello, en primera aproximación no interesa el movimiento de los iones por considerarse extremadamente lento. La aproximación de Born-Oppenheimer simplifica el problema de modo que se distingue: la energía cinética, la interacción electrón-electrón y la interacción electrón-ion.

MODELO DE DRUDE (1900): Este fue el primer modelo de electrones en sólidos (el descubrimiento del electrón se debe a J. J. Thompson en 1897.

El modelo de Drude es un modelo de gas ideal básicamente, para el cual se hacen cinco suposiciones:

1. El electrón es independiente, no hay interacciones entre ellos.

2. Se tiene que son electrones libres, no hay interacción entre ellos y los iones.

3. Hay colisiones, y son instantáneas. Vale considerando el efecto de apantallamiento (redistribución de carga en el espacio).

4. Existe un tiempo de relajación, que es el tiempo que tarda el sistema perturbado en llegar a su estado de equilibrio. Se puede demostrar que equivale al tiempo entre colisiones (bajo condiciones iniciales).

5. Existe un equilibrio termodinámico que se puede representar con la estadística de Maxwell-Boltzmann: $F(E) = \exp\{-(E - E_0)/(k_B T)\}$.

Ley de Ohm: $V = RI$, $\quad J = \frac{I}{A}$, $\quad E = \frac{V}{L}$, $\quad R = \rho\frac{L}{A} = \frac{1}{\sigma}\frac{L}{A}$ $\quad \therefore \quad J = \sigma E$.

Drude supone que existe una fuerza tipo fricción debida a las colisiones de la forma: $\mathbf{F} = -\alpha\mathbf{v}$, entonces $m\,dv/dt = -eE - \alpha\mathbf{v}$.

$$\Rightarrow \qquad \int \frac{m d\mathbf{v}}{-eE - \alpha\mathbf{v}} = t + c \Rightarrow \frac{m}{\alpha}\ln[-eE - \alpha\,\mathbf{v}(t)] = t + c$$

$\Rightarrow \qquad \mathbf{v}(t) = -\frac{e}{\alpha}E - \alpha^{-1}\, e^{-\alpha(t+c)/m}$

Para $t \to \infty$, en un estado estacionario implica que: $\mathbf{v} \to -eE/\alpha \propto E$ "Ley de Ohm".

El hecho de que exista una condición estacionaria (en presencia de un campo eléctrico) permite definir el tiempo de relajación como $\tau = m/\alpha$, y además $J = ne\mathbf{v}$ de donde se concluye que $\sigma = ne^2\tau/m$ "Conductividad". Esta expresión del modelo de Drude se usa aún hoy en día.

En la variable τ está toda la información de la dispersión múltiple. Despejando τ en la última fórmula se encuentra que el tiempo entre colisiones es "muy pequeño".

Si pues, $\tau = m/\rho ne^2 \sim 10^{-14} - 10^{-11}$ segundos.

Cualquier tiempo mayor es "estacionario"; es decir, que no se detectará ningún cambio.

La variable τ también puede ser entendida como el tiempo entre colisiones.

Camino libre medio: $l = v_0 t$, $\frac{1}{2}\, mv_0^2 = \frac{3}{2} k_B\, T$; donde v_0 es la velocidad instantánea (con o sin cambio) $v_0 \sim 10^7$ cm/s. No es la velocidad de arrastre con campo eléctrico, que es mucho más lenta. Es la velocidad de los electrones en un metal a temperatura ambiente (es un milésimo de la velocidad de la luz, así que $\sqrt{1 - v^2/c^2} \to$ es un millonésimo. Por tanto, no se requiere considerar la relatividad (a menos que se quieran más de seis cifras significativas).

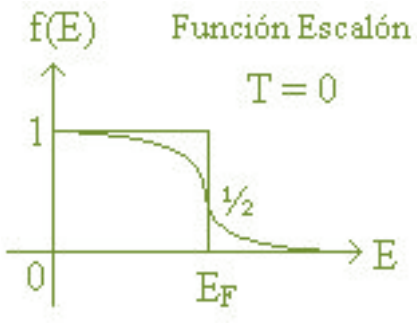
Por lo tanto: $l \sim 1 - 10 \Rightarrow$.

Aún no existe la red electrónica, los enlaces en los metales son comunitarios, así que los electrones libres no pertenecen realmente a ningún átomo.

TEORÍA DE SOMERFELD: Esta teoría es similar a la de Drude, pero la función de distribución cambia a la conocida función de distribución de Fermi-Dirac:

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{K_B t}} + 1}$$

que difiere de la de Maxwell Boltzmann en el término +1 del denominador.



La estadística para el modelo de Somerfeld es estrictamente para cuando se considera aplicada a partículas libres.

Nota: la máxima energía que puede tener un electrón a temperatura cero es T_E, la temperatura de Fermi.

Para la función de onda $\psi(\mathbf{r}, t) = Ae^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)}$; y un vector $\mathbf{k}$, con componentes de la forma:

$$k_x = \frac{2\pi n_x}{X}, \quad k_y = \frac{2\pi n_y}{Y}, \quad k_z = \frac{2\pi n_z}{Z}$$

Con la condición de frontera cíclica dada por: $\psi(\mathbf{r} + (X + Y + Z), t) = \psi(\mathbf{r}, t)$,

se encuentra: $e^{ik_xX} = e^{ik_yY} = e^{ik_zZ} = 1$, que se satisface para cualquier $l \in \mathbb{Z}. \cdot э \cdot (lX, lL_y, lZ)$.

Nota: los espacios correspondientes a (1D), (2D) y (3D) son un anillo, un toro y un toro de 4 dimensiones respectivamente.

Como en el caso de la red recíproca, el espacio k está cuantizado.

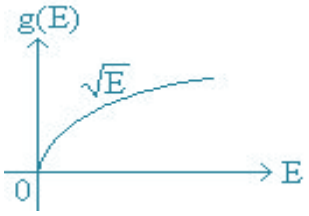
El volumen de cada estado cuántico en el espacio k viene dado por: $V_k = \frac{1}{2}\frac{(2\pi)^3}{XYZ} = \frac{4\pi^3}{V}$

Donde, en la expresión de en medio, el ½ viene del espín y el quebrado que le sigue es el volumen de la celda unitaria en el espacio cuántico k.

Por otro lado: $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, entonces $\hbar\, k\, dk = m\, dE$, que permite establecer una superficie equienergética (una esfera) con un volumen de la cáscara en el espacio k dado por:

$V_k = 4\pi k^2\, dk = 4\pi k \frac{m}{\hbar^2} dE = 4\pi \sqrt{2mE}\, \frac{m}{\hbar^3} dE$

La densidad de estados es: $g(E)\, dE = \frac{V_k}{v_k} = \frac{8\pi\sqrt{2}}{\hbar^3} V m^{3/2} \sqrt{E}\, dE$;



Donde V_k es el volumen ocupado entre los niveles de energía E y E + dE (medida de degeneración), v_k es el volumen de algún estado cuántico en el espacio k y V es el volumen en el espacio real (3D).

Nota: cuando la densidad es grande el sistema se encuentra muy degenerado.

Teoría para T = 0° K: el número total de electrones en el sistema está dado por:

$$N = \int_0^\infty f(E)g(E)dE$$

Donde el f(E) representa la probabilidad, y g(E) la densidad de estados.

Como f(E) = 1 en T = 0° K, entonces se tiene:

$$N = \int_0^\infty f(E)g(E)dE = \int_0^{E_F^0} c\sqrt{E}dE = \frac{2}{3} c\, (E_F^0)^{3/2} ;$$

Con $E_F^0 = \frac{\hbar}{2m}(3n\pi^2)^{3/2}$ y n = N / V (todas estas son constantes excepto n). Además, $g(E) = c\sqrt{E}$.

Ejemplo: para el Litio a T = 0° K se tiene que $E_F^{Li} \cong 4.7$ eV, $E_F^{Na} \cong 3.93$ eV (¡unos cuantos eV's!).

La energía promedio se puede calcular como sigue:

$$\langle E \rangle = N^{-1} \int f(E)g(E)\, dE = N^{-1} \int E\, dN = \frac{c}{N} \int_0^{E_F} E^{3/2} dE = \frac{3}{5} E_F^0$$

habiendo usando $N = \frac{2}{3} c\,(E_F^0)^{3/2}$, como antes. Nótese que se encuentra por encima de la mitad (lo cual se debe a que hay estados que tienden a las energías más altas?).

Estos son fermiones, y obedecen al principio de Exclusión de Pauli, de modo que aún para T = 0° K los electrones se siguen movimiento mucho!

La energía así calculada es muy alta en comparación con la que se puede obtener desde el punto de la mecánica clásica.

Caso 3D: para este caso se tiene que $V_k^{3D} = 4\pi k^2 dk$.

Caso 2D: en este caso $V_k^{2D} = 2\pi k dk$; y como $E = \hbar^2 k^2/2m \quad \Rightarrow \quad 2mdE/\hbar = 2kdk$.

De modo que $V_k^{2D} = 2\pi m dE/\hbar$ y como $v_k = \frac{1}{2}\left[\frac{(2\pi)^2}{xy}\right] = \frac{1}{2}\frac{2\pi^2}{xy} = 2\pi^2/V^{2D}$

$$\Rightarrow \qquad g^{2D}(E)dE = \frac{V_k}{v_k} = \frac{2\pi m dE}{\hbar^2 2\pi^2/V} = \frac{mVdE}{\hbar^2\pi}$$

Caso 1D: $V_k^{1D} = 2\,dk \qquad \Rightarrow \qquad g^{1D}(E)dE \sim \frac{1}{\sqrt{E}}$

Así que la dimensionalidad modifica el comportamiento de los sistemas, ya que al cambiar la dimensionalidad cambia la densidad de estados.

Teorema: $$I = \int_0^\infty F(E)\frac{\partial f(E)}{\partial E} \cong F(E_F) + \frac{\pi_2}{6}(k_B T)^2 F''(E_F) + \ldots$$

Nota: solo es una identidad, que corresponde a la integral de cualquier cosa, digamos F(E), que debe ser una función bien comportada y con derivadas continuas.

Demostración: $F(E) = F(E_F) + F'(E_F)(E - E_F) + F''(E_F)(E - E_F)^2/2! + \ldots$

Que es la expansión de Taylor en torno a la energía de Fermi.

$$\Rightarrow \qquad I = I_0\,F(E_F) + I_1\,F'(E_F) + I_2\,F''(E_F) + \ldots$$

donde: $I_0 = -\int_0^\infty \frac{\partial f}{\partial E}dE$, $I_1 = -\int_0^\infty (E - E_F)\frac{\partial f}{\partial E}dE$, $I_2 = -\frac{1}{2}\int_0^\infty (E - E_F)^2\frac{\partial f}{\partial E}dE$, …

$\Rightarrow$ $I_0 = 1$, que es como la integral de una δ en torno a E_F.

$\Rightarrow$ $I_1 = k_B T \int_{-E_F/k_bT}^{\infty} \eta\frac{\partial f}{\partial \eta}d\eta \cong -k_B T \int_{-\infty}^{\infty} \eta\frac{\partial f}{\partial \eta}d\eta = 0$; por ser impar la parte de η, y par $\frac{\partial}{\partial \eta}$.

Con $\eta = \frac{E - E_F}{k_B T}$, entonces para T = a 300° K se tiene que: $k_B(300° K) \cong \frac{1}{40} eV$.

Así que la energía de Fermi es mayor: $E_F / k_B T \approx 120$.

$\therefore$ la aproximación es buena para sólidos en los que $E_F >> k_B T$; ya que para que $E_F/k_B T = 1$ se requiere $T \approx 12000°$ K. ¡Situación en la que ya no hay sólido!

Ahora bien, $\frac{\partial f}{\partial \eta} = -\frac{e^{\eta}}{(e^{\eta}+1)^2} \quad \Rightarrow \quad \frac{e^{-\eta}}{(e^{-\eta}+1)^2} = \frac{e^{-\eta}}{e^{-2\eta}(e^{\eta}+1)^2} = \frac{e^{\eta}}{(e^{\eta}+1)^2}$ ¡que es par!

$\therefore$ da lo mismo usar η qué $-\eta$.

Entonces, en efecto se comprueba que $I_1 = 0$.

Ahora bien, $I_2 \cong \frac{(k_B T)^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \eta^2 \frac{e^{-\eta}}{(1+e^{-\eta})^2} d\eta = (k_B T)^2 \int_0^{\infty} \frac{e^{-\eta}}{(1+e^{-\eta})^2} d\eta$

$$= (k_B T)^2 \int_0^{\infty} \eta^2 \left(e^{-\eta} - 2e^{-2\eta} + 3e^{-3\eta} - ...\right) d\eta$$

Haciendo la expansión de Taylor del denominador, lo que permite integrar término a término:

$$I_2 \cong (k_B T)^2 \left[2\left(1 - \frac{1}{2^2} + \frac{1}{3^2} - ...\right)\right] = \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2$$

que se obtiene como uno de los valores de la función Gamma.

$\therefore$ la energía cinética de los electrones es más grande que la térmica por el Principio de Exclusión de Pauli.

□

Usando lo anterior para continuar el análisis, por ejemplo, para $T > 0°$ K, la función:

$$N = \int_0^{\infty} f(E) c \sqrt{E} dE$$

Deja de ser una función escalón. Integrando por partes: $N = \frac{2}{3} c\, f(E)\, E^{3/2} \,|_0^{\infty} - c \int_0^{\infty} E^{3/2} \frac{\partial f}{\partial E} dE$

Donde se usa $F = \frac{2}{3} c\, E^{3/2}$ para aplicar la integral recién demostrada.

Entonces, aplicando la identidad: $N \cong \frac{2}{3} c\, E_F^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8}\left(\frac{k_B T}{E_F}\right)^2\right]$

$\Rightarrow$ para $T = 0°$ K se recupera la expresión anterior: $N = \frac{2}{3} c\, E_F^{3/2}$.

Así que, igualando N con N(T = 0° K) pues el número de electrones no cambia, se tiene:

$$(E_F°)^{3/2} = (E_F)^{3/2}\left[1+\frac{\pi^2}{8}\left(\frac{k_B T}{E_F}\right)^2\right] \qquad \Rightarrow \qquad E_F = E_F°\left[1+\frac{\pi^2}{8}\left(\frac{k_B T}{E_F}\right)^2\right]^{-2/3}$$

En términos de E_F^0 se tiene para un metal la relación: $$E_F \cong E_F°\left[1+\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{k_B T}{E_F°}\right)^2\right] \quad [*]$$

Omitiendo los términos en T^4 y habiendo sustituido: $$\frac{(k_B T)^2\left(1-\frac{k_B T}{E_F}\right)}{E_F°\left(1+\frac{k_B T}{E_F}\right)}.$$

CÁLCULO DE LA ENERGÍA PROMEDIO PARA UNA PARTÍCULA FINITA:

$$\Rightarrow \qquad <E> = \frac{c}{N}\int_0^\infty E^{3/2}dE = -\frac{2}{5}\frac{c}{N}\int_0^\infty \frac{\partial f}{\partial E}E^{5/2}dE$$

que integrando por partes conduce a: $$<E> \cong -\frac{2}{5}\frac{c}{N}\left[E_F^{5/2}+\frac{5}{8}\pi^2(k_B T)^2 E_F^{5/2}\right]$$

Habiendo saltado algunos pasos y quitando los términos en cuarta potencia o mayor.

$$\therefore \qquad <E> \cong -\frac{2}{5}E_F°\left[1+\frac{5}{12}\pi^2\left(\frac{k_B T}{E_F°}\right)^2\right]$$

Habiendo sustituido [*] para que todo quede en términos de $E_F°$ en vez de E_F simplemente.

$$\Rightarrow \qquad C_V = \left(\frac{\partial <E>}{\partial T}\right)_V = \frac{\pi^2}{2}k_B\frac{k_B T}{E_F°} \sim T$$

Comentarios: i) que es como 1/100 de $C_V^{\text{clásica}} = (3/2)k_B$.

ii) ya no es constante.

iii) $\therefore$ la teoría clásica está mal!

iv) como E_F depende de T y $E_F°$ no, todo conviene ponerlo en términos de $E_F°$ para derivar fácilmente.

Teoría semiclásica para justificar el punto anterior: ¡Clásicamente todos los electrones participan!

Cuánticamente solo los electrones cercanos a la energía de Fermi participan en C_V.

$$\Rightarrow \qquad N' \cong \int_{E_F°-\frac{3}{2}k_B T}^{E_F°} cE^{1/2}dE \cong \frac{9}{4}N\frac{k_B T}{E_F°}$$

$$\Rightarrow \qquad <E> \cong \frac{N'\frac{3}{2}k_B T}{N} = \frac{27}{8}k_B\left(\frac{k_B T}{E_F^\circ}\right)$$

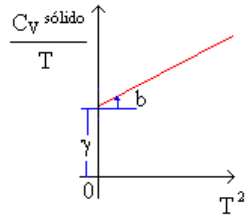
que es un teorema semicuántico ó semiclásico. También ocurre algo similar en la conductividad, solo contribuyen los electrones cercanos al nivel de energía de Fermi.

En general se ven, en un sólido, dos contribuciones (siempre juntas):

$$C_V^{\text{sólido}} = C_V^{\text{electrón}} + C_V^{\text{fonón}} = \gamma T + bT^3 \qquad \textbf{Ley Universal de los Metales}$$

Midiendo b se sabe la frecuencia de Debye.

Midiendo γ se obtiene la energía de Fermi: $C_V = \frac{\pi^2}{2}k_B\frac{k_B T}{E_F^\circ}$



ECUACIÓN DE BOLTZMANN:

Diferencia entre sistema en estado de equilibrio y en estado estacionario: en termodinámica se definen una serie de parámetros que caracterizan un sistema (Presión, Volumen, $E_{interna}$, Magnetización, Etc.). Un estado estacionario es aquel en el que "todos los parámetros termodinámicos son constantes en el tiempo"; un estado de equilibrio implica también que los parámetros sean constantes en el espacio. Por ejemplo, una barra con gradiente de temperatura no está en equilibrio. Por tanto la definición de equilibrio es aún más restrictiva que la de estacionario.

Cuando un sistema no está en equilibrio no permite la aplicación de ninguna estadística (ni Bosse-Eintein, ni Boltzmann, ni Fermi-Dirac).

La Ecuación de Boltzmann permite conocer la función de distribución de un sistema estando este fuera del estado de equilibrio.

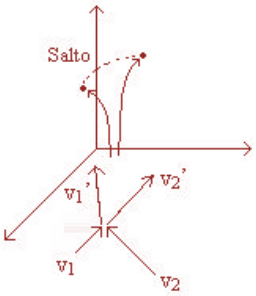
Así que, en sentido estricto, para deducir la Ley de Ohm, se debe usar la Ecuación de Boltzmann, ya que un elemento sujeto a una diferencia de potencial NO ESTÁ EN EQUILIBRIO.

Espacio fase: En este espacio se requieren 6N dimensiones para describir la configuración de N partículas (3N para las coordenadas de posición y otras 3N para las de momento).

Supóngase la función de distribución: $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) \quad \Rightarrow \quad \frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t}\Big|_{\text{Traslación}} + \frac{\partial f}{\partial t}\Big|_{\text{Colisiones}}$

En el espacio fase cada punto representa un microestado, de modo que una traslación representa un cambio a otro microestado diferente.

En el espacio fase, los microestados del sistema presentan cambios discontinuos de su posición a causa de los choques entre partículas contenidas en él.



La probabilidad de encontrar al sistema en un punto con dimensiones **dr**d**k** está dada por: $\frac{1}{(2\pi)^3} f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)\, d\mathbf{r}d\mathbf{k}$

En el caso estacionario se tiene que: $\frac{df}{dt} = 0.$

y si además la función no depende explícitamente del tiempo $\Rightarrow$ $\left.\frac{\partial f}{\partial t}\right|_{\text{Traslación}} + \left.\frac{\partial f}{\partial t}\right|_{\text{Colisiones}} = 0$

Traslación: Tratando con fermiones se puede escribir: $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) = f(\mathbf{r} - \mathbf{v}dt, \dot{\mathbf{k}}\, dt, t - dt)$

De donde: $\left.\frac{\partial f}{\partial t}\right|_{\text{Traslación}} = \lim_{dt\to 0} \frac{f(\mathbf{r},\mathbf{k},t) - f(\mathbf{r},\mathbf{k},t-dt)}{dt} = \lim_{dt\to 0} \frac{f(\mathbf{r}-\mathbf{v}t,\mathbf{k}-\dot{\mathbf{k}}\,dt,t-dt) - f(\mathbf{r},\mathbf{k},t-dt)}{dt}$

Haciendo una expansión de Taylor del primer término, alrededor de **r**, se tiene que:

$\left.\frac{\partial f}{\partial t}\right|_{\text{Traslación}} = -\mathbf{v}\cdot\nabla_{\mathbf{r}} f - \dot{\mathbf{k}}\cdot\nabla_{\mathbf{k}} f,$ que es el límite exacto.

Colisiones: Para el término de colisiones se tiene que: $\left.\frac{\partial f}{\partial t}\right|_{\text{Colisiones}} = b - a$

Dónde: $b = \sum_{\mathbf{k}'} \Theta(\mathbf{k}', \mathbf{k})\, f(\mathbf{k}, \mathbf{r})\, [1 - f(\mathbf{k}, \mathbf{r})]$ y $a = \sum_{\mathbf{k}'} \Theta(\mathbf{k}, \mathbf{k}')\, f(\mathbf{k}, \mathbf{r})\, [1 - f(\mathbf{k}', \mathbf{r})]$

donde Θ es la probabilidad de transición de $\mathbf{k} \to \mathbf{k}'$ ó $\mathbf{k}' \to \mathbf{k}$; b es el número de partículas que entran en el volumen diferencial debido a las colisiones y a el número de partículas que salen.

En el caso clásico, el espacio fase es continuo punto a punto, mientras que en el cuántico, no lo es (por el Principio de Incertidumbre).

ECUACIÓN DE BOLTZMANN PARA EL CASO ESTACIONARIO:

$$-\mathbf{v}\cdot\nabla_{\mathbf{r}} f - \dot{\mathbf{k}}\cdot\nabla_{\mathbf{k}} f = b - a$$

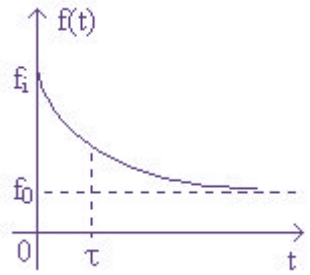
El término de la derecha por lo general es complicado ya que implica: $\Sigma \rightarrow \int dk$, que en la mayoría de los casos es imposible de resolver (al menos hasta la fecha).

Por ello se utilizan algunas aproximaciones, una de ellas es: $$\left.\frac{\partial f}{\partial t}\right|_{\text{Colisiones}} = -\frac{f - f_0}{\tau}$$

Donde el signo "–" obedece a la ley de Lorentz. La constante, $\tau = 1/e$, es el Tiempo de Relajación (es un parámetro macroscópico), y absorbe enteramente a la integral.

Nota: tiene que haber colisiones para que las condiciones iniciales conduzcan a una redistribución.

La función de distribución correspondiente al equilibrio es f_0. Mientras más colisiones hay más grande es el valor de $f - f_0$, y el sistema se aleja más del equilibrio, pero por el signo "–" la tendencia es a regresar al equilibrio.



$$\Rightarrow \qquad \frac{df}{dt} = -\frac{f - f_0}{\tau} \qquad \Rightarrow \qquad f(t) = f_0 + (f_i - f_0)e^{-t/\tau}$$

donde f_0 es la función de distribución del equilibrio y f_i la función de distribución inicial, en $t = 0$.

El sistema alcanza el equilibrio en $t \rightarrow \infty$.

Considérese como caso particular para sustituir en la ecuación de Boltzmann: $\nabla_{\mathbf{r}} f = \frac{\partial f}{\partial T} \nabla_{\mathbf{r}} T;$

Dónde: $\dot{\mathbf{k}} = -\frac{e}{\hbar}(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$ [**], expresa la fuerza de Lorentz. Para electrones en metales y gradientes de temperatura:

$$\frac{1}{\hbar}\left(\nabla_{\mathbf{k}} E \cdot \nabla_{\mathbf{r}} T\right) \frac{\partial f}{\partial T} - \frac{e}{\hbar}(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) = -\frac{f - f_0}{\tau}$$

Sustituyendo [**] en la ecuación de Boltzmann y escribiendo **v** como velocidad de grupo y $\frac{\nabla_{\mathbf{k}}}{\hbar} \rightarrow \omega$

Ya que: $\omega = E/\hbar$ y $\nabla_{\mathbf{k}} \omega = v_g$

Tiempo de relajación: El tiempo de relajación corresponde al tiempo de recorrido del camino libre medio; es decir, $\tau_R = \tau_L$. y aunque, esta relación no tiene un significado físico, se puede tomar la igualdad de estos dos tiempos.

Adicionalmente se tiene que: Probabilidad de Colisión = $1/\tau_L$.

Escribiendo: $\int \Theta(\mathbf{k}, \mathbf{k}')d\mathbf{k}' = \sum_{\mathbf{k}'} \Theta(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$

En el equilibrio se tiene: $\Theta(\mathbf{k}', \mathbf{k})\, f_0(E')[1 - f(E)] = \Theta(\mathbf{k}, \mathbf{k}')\, f_0(E)[1 - f(E')]$

Entonces, sustituyendo la distribución de Fermi-Dirac, $f_0(E) = \left[\frac{1}{e^{(E-E_F)/k_BT}+1}\right]$, directamente se obtiene explícitamente: $\Theta(\mathbf{k}', \mathbf{k})\, e^{E/k_BT} = \Theta(\mathbf{k}, \mathbf{k}')\, e^{E'/k_BT}$,

y con dispersión elástica (electrónica), E = E', permite escribir simplemente: $\Theta(\mathbf{k}', \mathbf{k}) = \Theta(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$.

$$\Rightarrow \qquad \left.\frac{\partial f}{\partial t}\right|_{\text{Colisiones}} = \sum_{\mathbf{k}'} \Theta(\mathbf{k}', \mathbf{k})[f(\mathbf{k}') - f(\mathbf{k})]$$

Suponiendo ahora que el sistema se aleja ligeramente del equilibrio:

$$\Rightarrow \qquad f(\mathbf{k}) = f_0(E) - \frac{\partial f_0}{\partial E}\chi(\mathbf{k}), \qquad \text{y} \qquad f(\mathbf{k}') = f_0(E) - \frac{\partial f_0}{\partial E}\chi(\mathbf{k}')$$

de donde: $$\left.\frac{\partial f}{\partial t}\right|_{\text{Colisiones}} = -\frac{\partial f_0}{\partial E}\sum_{\mathbf{k}'} \Theta(\mathbf{k}', \mathbf{k})\,[\chi(\mathbf{k}') - \chi(\mathbf{k})] = -\frac{\partial f_0}{\partial E}\chi(\mathbf{k})\left[\sum_{\mathbf{k}'}\Theta(\mathbf{k},\mathbf{k}')\left(1 - \frac{\chi(\mathbf{k}')}{\chi(\mathbf{k})}\right)\right]$$

$$\Rightarrow \qquad \left.\frac{\partial f}{\partial t}\right|_{\text{Colisiones}} = -\frac{f - f_0}{\tau} = -\frac{\frac{\partial f_0}{\partial E}\chi(\mathbf{k})}{\tau_R}$$

$$\Rightarrow \qquad \frac{1}{\tau_R} = \sum_{\mathbf{k}'} \Theta(\mathbf{k}', \mathbf{k})\left(1 - \frac{\chi(\mathbf{k}')}{\chi(\mathbf{k})}\right)$$

que se parece mucho a $1/\tau_L$ salvo por $\chi(\mathbf{k}')/\chi(\mathbf{k})$.

Como la dispersión es elástica, la magnitud de $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$ y solo cambia el ángulo.

Además, si la dispersión es isotrópica: $\chi(\mathbf{k}) = k_z\, c(E)$, $\chi(\mathbf{k}') = k_z'\, c(E)$ y $\Theta(\mathbf{k}', \mathbf{k}) = \Theta(\mathbf{k}', \mathbf{k}, \theta)$.

$$\Rightarrow \qquad 1/\tau_R = \sum_{\mathbf{k}'} \Theta(\mathbf{k}', \mathbf{k}, \theta)\left(1 - \frac{k_z'}{k_z}\right) = \sum_{\mathbf{k}'} \Theta(\mathbf{k}', \mathbf{k}, \theta)[1 - \text{Cos}\theta]$$

$$\Rightarrow \qquad 1/\tau_R = 1/\tau_L - \frac{<\text{Cos}\theta>}{\tau_L}; \qquad <\text{Cos}\theta> = \left[\frac{\sum_{\mathbf{k}'}\Theta(\mathbf{k},\mathbf{k}')}{\sum_{\mathbf{k}'}\Theta(\mathbf{k},\mathbf{k}')}\text{Cos}\theta\right]$$

Cuando: $<\text{Cos}\theta> = 0 \qquad \Rightarrow \qquad \tau_R = \tau_L$

□

CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA: Este es el caso más trivial en a aplicación de la ecuación de Boltzmann. Considerando la temperatura, T = cte.; y el campo en sentido de la densidad de corriente, $\mathbf{E} \rightarrow \mathbf{J}$ ($\mathbf{B} = 0$).

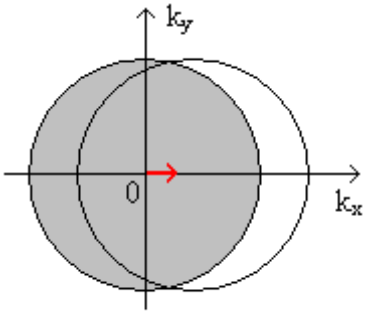
Entonces: $$-\frac{e}{\hbar}\mathbf{E}\cdot\nabla_{\mathbf{k}} f = -\frac{f - f_0}{\tau} \qquad \text{Ecuación de Boltzmann.}$$

Si el campo es pequeño; es decir mucho menor que el campo cristalino, se puede suponer que $f \cong f_0$ y $\nabla_{\mathbf{k}} f \cong \nabla_{\mathbf{k}} f_0$.

Así que: $$f = f_0 + \frac{e\tau}{\hbar}\mathbf{E} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f_0 \cong f_0\left(\mathbf{k} + \frac{e\tau}{\hbar}\mathbf{E}\right)$$

Habiendo hecho una expansión (inversa) de Taylor, tomando el paréntesis como argumento de f_0 en f(x); es la x que en la expansión da la igualdad anterior, $f(\mathbf{k}) = f(\mathbf{k} - h)$; donde $-h = \frac{e\tau}{\hbar}\mathbf{E}$. Dando una traslación a la derecha de la esfera de Fermi. El sistema ha dejado de ser isotrópico.

El centro se traslada al aplicar el campo eléctrico en la dirección X.



Superficie de Fermi

Nota: de la distribución de Fermi-Dirac $f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{K_B t}} + 1}$, se obtiene, $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ que es una esfera.

$\Rightarrow$ $$\mathbf{J} = -\frac{2}{(2\pi)^3}\int e\,\mathbf{v}\,f\,d\mathbf{k}$$

ya que en general: $\mathbf{J} = q\,\mathbf{v}\,n$; y haciendo corresponder $f\,d\mathbf{k}$ con n.

Sustituyendo en la ecuación de arriba: $$\mathbf{J} = -\frac{e}{4\pi^3}\int \mathbf{v}\left[f_0 + e\tau\frac{\partial f_0}{\partial E}(\mathbf{v}\cdot\mathbf{E})\right]d\mathbf{k} = 0$$

Nota: debe tenerse cuidado en no confundir la E de energía, con la **E** de campo eléctrico.

Esta integral vale cero ya que en suma es una función impar, dado que **v** lo es y f_0 es par.

Además, f_0 solo depende de la energía y no de la dirección de **k**; ya que $\nabla_{\mathbf{k}} E = \hbar\, v_g$.

Ahora bien, $\Rightarrow$ $$\mathbf{J} = -\frac{e}{4\pi^3}\int \tau\frac{\partial f_0}{\partial E}\mathbf{v}(\mathbf{v}\cdot\mathbf{E})d\mathbf{k}$$

Con $d\mathbf{k} = ds\,dk_\perp$, $dE = \nabla_{\mathbf{k}} E\,d\mathbf{k} = |\nabla_{\mathbf{k}} E|\,dk_\perp$ $\Rightarrow$ $d\mathbf{k} = dsdE/|\nabla_{\mathbf{k}} E|$.

De modo que: $$\mathbf{J} = -\frac{e}{4\pi^3}\int \tau\frac{\partial f_0}{\partial E}\mathbf{v}(\mathbf{v}\cdot\mathbf{E})\frac{dEds}{|\nabla_{\mathbf{k}} E|}$$

Y como: $f_0(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{K_B t}} + 1}$ $\Rightarrow$ $-\frac{\partial f_0}{\partial E} \cong \delta(E - E_F)$, en primera aproximación.

$\Rightarrow$ $$\mathbf{J} = -\frac{e}{4\pi^3}\int \tau\frac{\partial f_0}{\partial E}\mathbf{v}(\mathbf{v}\cdot\mathbf{E})\frac{ds}{|\nabla_{\mathbf{k}} E|}$$

Suponiendo $\mathbf{E} = E_x \hat{\mathbf{i}}$ y el material isotrópico, la corriente irá en la dirección del campo eléctrico.

$$\Rightarrow \qquad J_x = \frac{e}{4\pi^3}\int_{SF} \tau \frac{\partial f_0}{\partial E} v_x^{\,2} \frac{ds}{|\nabla_{\mathbf{k}} E|} E_x = \sigma E_x.$$

dónde: $\sigma = \frac{e}{4\pi^3}\int_{SF} \tau \frac{\partial f_0}{\partial E} v_x^{\,2} \frac{ds}{|\nabla_{\mathbf{k}} E|}$, que corresponde a la conductividad que da la Ley de Ohm.

Comentario: en general, medir conductividad es fácil, mientras que calcular la integral resulta difícil. Sin embargo, para partículas libres, esta integral es fácil de hacer.

Entonces, tomando: $\qquad v_x + v_y + v_z = \mathbf{v}^2 \qquad \Rightarrow \qquad v_x = v^2/3.$

Además ya que la perturbación es infinitesimal $k_F = (3n\pi)^{1/3}$, $|\nabla_{\mathbf{k}} E| = \hbar\, v; \qquad \Rightarrow \qquad v = \hbar\, k/m.$

De modo que: $\qquad \sigma \cong \frac{e}{4\pi^3}\tau(E_f)\frac{v_F^{\,2}}{3}\frac{4\pi k_F^{\,2}}{\hbar v_F} = \frac{e^2}{\pi^2}\tau(E_f)\frac{k_F}{3m}k_F^{\,2} = \frac{ne^2\tau(E_F)}{m}$

Que es una ecuación ya conocida en el modelo de Drude.

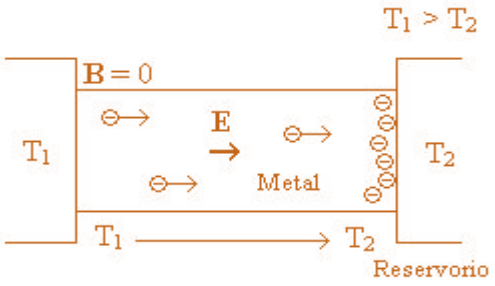
En la teoría clásica todas los electrones participan en la conductividad, en cambio en mecánica cuántica (para el caso de campos infinitesimales) solo los electrones de la superficie de Fermi, que son los de mayor energía.

La energía de Fermi, E_F es una cantidad intensiva, pues es la ocupación por unidad de volumen (de manera similar al potencial químico $\Delta U = \mu dN$).

Usualmente E_F se maneja a 0° K, a otra temperatura se usa el potencial químico.

CONDUCTIVIDAD TÉRMICA:

Si se considera un metal en el que esté presente un gradiente de temperatura, en un dispositivo tal en el que se encuentre aislado eléctricamente, entonces el gradiente de temperatura acumulará (por depositación) electrones en un extremo, de modo que a su vez se genera un campo eléctrico.



Los electrones con mayor energía serán aquellos que se encuentren en la parte con temperatura más alta.

En el caso estacionario, la ecuación de Boltzmann para este sistema se escribe como:

$$-\frac{f - f_0}{\tau} = v_x \frac{\partial f}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial x} - eE_x\, v_x \frac{\partial f}{\partial E}$$

que es un caso particular de la ecuación general:

$$\frac{1}{\hbar}(\nabla_{\mathbf{k}} E \cdot \nabla_{\mathbf{r}} T)\frac{\partial f}{\partial T} - \frac{e}{\hbar}(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f = -\frac{f - f_0}{\tau}$$

Usando el mismo truco de siempre (en el que perturbación de perturbación no cuenta), y para ∇T pequeño y un campo pequeño se tiene:

$$f \cong f_0 - \tau v_x \frac{\partial f}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial x} + \tau e E_x\, v_x \frac{\partial f_0}{\partial E}$$

donde se sustituye f por f_0; y hay que calcular la corriente térmica y la eléctrica.

$$\frac{\partial f_0}{\partial T} = \frac{\partial f_0}{\partial E}\left[-\frac{E}{T} - T\frac{d}{dT}\left(\frac{E_F}{T}\right)\right];$$

donde desde luego: $$f_0(E) = \left[\frac{1}{e^{(E-E_F)/k_B T}+1}\right]$$

Nota: lo cual se logra derivando y comparando $\frac{\partial f_0}{\partial T}$ y $\frac{\partial f_0}{\partial E}$. Aunque la energía de Fermi depende de la temperatura.

$\Rightarrow$ usando esta relación se puede escribir: $$f \cong f_0 + \tau v_x \left\{eE_x + \left[\frac{d}{dT}\left(\frac{E_F}{T}\right)\right]\frac{dT}{dx}\right\}\frac{df_0}{dE}$$

Definiendo las siguientes cantidades:

Fujo de calor: $$\mathbf{Q} = \frac{2}{(2\pi)^3}\int E\mathbf{v}f d\mathbf{k}$$

$\Rightarrow$ $$Q_x = k_2\left[eE_x + T\frac{d}{dT}\left(\frac{E_F}{T}\right)\frac{dT}{dx}\right] + k_3\frac{1}{T}\frac{dT}{dx}$$

Flujo de carga eléctrica: $$\mathbf{J} = -\frac{2}{(2\pi)^3}\int e\mathbf{v}f d\mathbf{k}$$

$\Rightarrow$ $$J_x = -ek_1\left[eE_x + T\frac{d}{dT}\left(\frac{E_F}{T}\right)\frac{dT}{dx}\right] - ek_2\frac{1}{T}\frac{dT}{dx}$$

y donde: $k_l = \frac{1}{4\pi^3}\int_{SF}\frac{\partial f_0}{\partial E}\tau v_x{}^2 E^{l-1}\frac{dEds}{|\nabla_{\mathbf{k}} E|}$; de modo que todo se reduce a encontrar k_1, k_2 y k_3.

Como el sistema está eléctricamente aislado, y está en estado estacionario, entonces $J_x = 0$ y

$$J_x = eE_x + T\frac{d}{dT}\left(\frac{E_F}{T}\right)\frac{dT}{dx} = \frac{k_2}{k_1 T}\frac{dT}{dx}$$

Sustituyendo en la expresión para Q_x, se tiene que: $$Q_x = = \frac{k_2{}^2 k_3}{k_1}\frac{1}{T}\frac{dT}{dx} = -H\frac{dT}{dx};$$

Donde H es la **conductividad térmica**.

Las k_l', en el caso de la partícula libre, están dadas por:

$$k_1 = \frac{1}{4\pi^3}\int_{SF} \tau v_x{}^2 \frac{ds}{|\nabla_{\mathbf{k}} E|} = \frac{n\tau(E_F)}{m}$$

$$k_2 = \frac{1}{4\pi^3}\int_{SF} \tau v_x{}^2 E \frac{ds}{|\nabla_{\mathbf{k}} E|} = \frac{nE_F{}^\circ\tau(E_F)}{m}$$

$$k_3 = \frac{1}{4\pi^3}\int_{SF} \tau v_x{}^2 E^2 \frac{ds}{|\nabla_{\mathbf{k}} E|} - \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \frac{2}{4\pi^3}\int_{SF} \tau v_x{}^2 \frac{ds}{|\nabla_{\mathbf{k}} E|} = \frac{n^\circ\tau(E_F)(E_F)^2}{m} - \frac{\pi^2}{3}(k_B T)^2 \frac{n^\circ\tau(E_F)}{m}$$

Corrección por la 2ª derivada

del núcleo del integrando F(E).

$\therefore$ $$H = \frac{\pi^2}{3}\frac{k_B{}^2 Tn\tau(E_F{}^\circ)}{m}$$

Comparando con $\sigma = \frac{ne^2\tau(E_F{}^\circ)}{m}$

$\Rightarrow$ $$H/\sigma T = \frac{\pi^2}{3}\left(\frac{k_B}{e}\right)^2$$ **“Relación de Wiedemann-Franz”**

Esta es una constante universal y es muy importante. Corresponde a un número independiente del sistema con la aproximación de que la superficie de Fermi sea esférica, aunque en realidad no lo es.

Esta constante se encontró originalmente de manera experimental.

IV. TEORÍA DE BANDAS.-

El éxito de esta teoría radica en la visión microscópica (cuántica) para distinguir un material conductor de uno aislante, etc. Para ello se sigue el siguiente enfoque.

El hamiltoniano de los electrones (sin considerar el relativo a los fonones) es:

$$H^{el} = \sum_{i=1}^{n} \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 - Ze^2 \sum \frac{1}{\mathbf{r}_i - \mathbf{R}} \right] + \frac{1}{2}\sum_{i,j} \frac{e^2}{|\,\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\,|}$$

Interacción electrón-ión — Interacción electrón-electrón

A diferencia del modelo de Drude, en que se desprecian los términos de interacción electrón-ión y electrón-electrón, en este caso solo se desprecia el último término (interacción electrón-electrón).

Así queda:
$$H^{el} = \sum_{i=1}^{n} \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 - Ze^2 \sum_{\mathbf{R}} \frac{1}{\mathbf{r}_i - \mathbf{R}} \right]$$

Ya que el hamiltoniano de una suma tiene una solución que puede expresarse como un producto de funciones de onda, entonces se puede escribir:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_n) = \prod_i \varphi_i(\mathbf{r}_i) \quad \Rightarrow \quad |\Psi|^2 = \prod_i |\varphi_i|^2$$

Aproximación Hartree

La aproximación Hartree aplica por la estadística de las probabilidades de eventos independientes.

Nota: los electrones son fermiones y su función de onda es antisimétrica, de modo que al cambiar el orden de una de sus componentes cambia también el signo de la función.

Así que para: $\Psi(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \ldots, \mathbf{r}_n) \rightarrow -\Psi(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_i, \ldots, \mathbf{r}_n)$.

Una aproximación mejor es la de Hartree-Fock, dada por el determinante antisimétrico:

$$\begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{r}_1) & \cdots & \varphi_1(\mathbf{r}_n) \\ \vdots & \ddots & \\ \varphi_n(\mathbf{r}_1) & & \varphi_n(\mathbf{r}_n) \end{vmatrix}$$

La diagonal de este determinante corresponde a la aproximación histórica de Hartree.

El método o aproximación de Hartree-Fock tiene muchos errores e imprecisiones pero es mejor en su aplicación a sistemas pequeños que la Funcional de Densidad. También resulta conveniente para el estudio de nanoestructuras.

Dentro de la aproximación de Hartree-Fock se considera el hamiltoniano completo, incluyendo la parte de correlación (electrón-electrón) y se aborda el problema con el concepto de Campo Medio para una primera aproximación (perdiendo la dinámica); es decir, se estudia un solo electrón y el campo generado por los demás.

TEOREMA DE BLOCH:

Considérese la ecuación de Schrödinger para una sola partícula: $\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right]\psi(\mathbf{r}) = E\,\psi(\mathbf{r})$

Donde $V(\mathbf{r})$ representa el Campo Medio producido por todos los electrones y iones del sistema (y puede tener una forma complicada). El potencial se considera periódico; es decir, $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n)$; con $\mathbf{R}_n$ perteneciente a la red directa (3D) apuntando a la celda unitaria n-ésima.

Para la demostración del teorema de Bloch se considera el caso unidimensional, pero la generalización a tres dimensiones resulta simple pues la física asociada sigue siendo la misma.

$$\Rightarrow \qquad \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x)\right]\psi_k(x) = E(k)\,\psi_k(x)$$

Así que para el potencial periódico $V(x) = V(x + na)$ la solución es de la forma: $\psi_k(x) = e^{ikx}\,U_k(x)$; donde $U_k(x) = U_k(x + na)$ y a es la constante de la red. El subíndice expresa la relación entre la función propia y el valor propio de la energía.

Por lo tanto, la solución es una onda plana que es periódica y tiene el mismo periodo que el potencial.

Demostración: se define el operador de traslación $\hat{T} \cdot \ə \cdot \hat{T}\, f(x) = f(x + a)$, que traslada a la función a la siguiente celda unitaria.

Así también, se tiene que: $\hat{T}\, V(x) = V(x + a) = V(x)$.

Como el potencial es periódico, el hamiltoniano también lo es, así que: $\hat{T}\, H(x) = H(x + a) = H(x)$.

Entonces, $\hat{T}\, H(x)\,\psi(x) = H(x + a)\,\psi(x + a) = H(x)\,\psi(x + a) = H(x)\,\hat{T}\,\psi(x)$.

$\therefore\ [\hat{T}, H] = 0$; Los operadores conmutan por lo que comparten funciones propias.

Por ello, $\hat{T}\,\psi(x) = \lambda\,\psi(x)$; es decir que, si ψ es función propia de H, entonces, también lo es de $\hat{T}$.

Nota: $d^2/d(x + a)^2 = d^2/dx^2$, si a es una constante.

$$\Rightarrow \qquad \hat{T}\,\psi(x) = \lambda\psi(x) \qquad \text{y} \qquad \hat{T}\,\psi(x) = \lambda\psi(x + a)$$

Imponiendo la condición de frontera clásica: $\psi(x + Na) = \psi(x)$, se tiene que $\lambda^N = 1$ (aplicando $\hat{T}$, N veces). Si $\lambda \in \mathbb{R}$, entonces $\lambda = 1$ ó -1. Si $\lambda \in \mathbb{C}$ es un vector en un círculo de radio 1.

La diferencia entre $\psi(x)$ y $\psi(x + a)$ es $\lambda = e^{ika}$. Donde $k = l\frac{2\pi}{Na}$; $l \in \mathbb{Z}$. ¡La k esta cuantizada!

Sea: $\qquad U(x) = e^{-ikx}\psi(x) \qquad \Rightarrow \qquad U(x + a) = e^{-ik(x + a)}\psi(x + a) = e^{-ik(x + a)}\,e^{-ika}\,\psi(x)$

$$\Rightarrow \qquad U(x + a) = U(x), \qquad \psi(x) = e^{ikx}U(x).$$

Aclaración: cualquier sitio es igual que su vecino, salvo en una fase:

$$\psi(x + a) = \hat{T}\,\psi(x) = \lambda\psi(x) = e^{ika}\psi(x)$$

Esta expresión contiene toda la física del teorema de Bloch.

Nota: si V = constante, entonces U también lo es y se regresa al caso de la partícula libre (con potencial cero).

Observaciones:

1. La función de Bloch en general no es periódica, más para k = 0 si lo es. La k se encuentra en la zona de Brillouin. Cuando $k \neq 0$, entonces se tiene una función cuasiperiódica.

2. $|\psi(x)|^2 = |\psi(x + a)|^2$, ¡aunque la función no sea periódica U cuadrada si lo es! Y se puede medir la densidad electrónica (o probabilidad por número de electrones). La fase se cancela.

3. $\mathbf{p} \neq \hbar\,\mathbf{k}$ que para una partícula libre se obtiene con $p = -i\hbar\,\nabla$ aplicado a $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, ha dejado de ser cierto, debido al potencial V. Así que **p** deja de ser el momento real y se convierte en el llamado "Momento Cristalino".

4. La función no es periódica en el espacio real, pero si lo es en el espacio k!

Demostración (3D): $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}'} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}\, e^{-i\mathbf{G}'\cdot\mathbf{r}}$,

el término en la sumatoria es a la expansión de Fourier de la función periódica en 3D.

$$\Rightarrow \qquad \psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}'} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}-\mathbf{G}}\, e^{-i\mathbf{G}'\cdot\mathbf{r}}$$

Donde se sustituye **k** por **k** + **G**:

$$\Rightarrow \qquad \psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}''} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}''}\, e^{-i\mathbf{G}'\cdot\mathbf{r}} = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}); \text{ donde } \mathbf{G}'' = \mathbf{G}' - \mathbf{G}.$$

De modo que: $\hat{H}\,\psi_{\mathbf{k}} = E(\mathbf{k})\psi_{\mathbf{k}} \quad \Rightarrow \quad \hat{H}\,\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} = E(\mathbf{k}+\mathbf{G})\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}$

$\therefore \quad E(\mathbf{k}+\mathbf{G}) = E(\mathbf{k})$

ya que: $\hat{H}\,\psi_{\mathbf{k}} = E(\mathbf{k}+\mathbf{G})\psi_{\mathbf{k}}$ y $\hat{H}\,\psi_{\mathbf{k}} = E(\mathbf{k})\psi_{\mathbf{k}}$

De modo que cualquier estado fuera de la zona de Brillouin tiene uno correspondiente dentro de la zona. Por ello basta estudiar la 1ª zona de Brillouin, pues esta zona contiene todos los estados posibles.

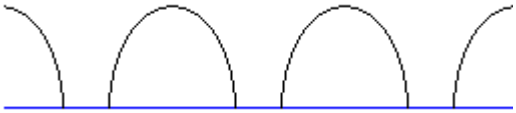
Cada celda unitaria contribuye con un grado de libertad. E(**k**) representa todo el sistema.

INTERPRETACIÓN GEOMÉTRICA DE LA FUNCIÓN DE ONDA: El teorema de Bloch permite describir el comportamiento de la red atómica como el producto de una función periódica y una onda plana. La función resultante oscila fuertemente cerca de los átomos, y en medio es suave. Ya que los átomos se mueven lentamente, se les considera quietos.

$U_k(x)$
Típica

oscilación rápida oscilación lenta

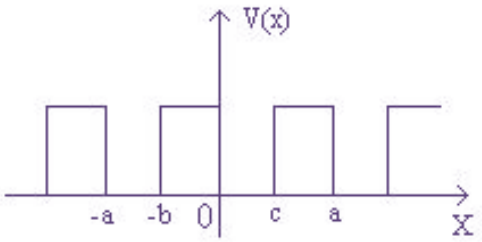
Y como e^{ikx} es una función que oscila (sinusoidal) entonces se tiene que $\psi_k(x)$ como solución de la ecuación de Schrödinger, es el producto de $U_k(x)$ y e^{ikx}.



La figura muestra la forma de la función potencial.

MODELO DE KONING-PENNEY:

Este modelo es el más sencillo para cristales, pues en general el potencial no será un escalón. Es de los más importantes, pues es de los pocos que tienen soluciones analíticas y se presta a muchas variantes. Se caracteriza por el potencial periódico:



$$V(x) = 0 \quad \text{si} \quad 0 < x < c$$

$$= V_0 \quad \text{si} \quad -b < x < 0$$

Según el Teorema de Bloch se puede escribir: $V(x) = V(x + na) \quad \Rightarrow \quad \psi_k(x) = e^{ikx}U_k(x)$.

Y la ecuación estacionaria de Schrödinger siempre se puede escribir como:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}[E - V(x)] = 0$$

$$\Rightarrow \quad \frac{d^2U}{dx^2} + 2ik\frac{dU}{dx} + [\frac{2m}{\hbar^2}(E - V(x)) - k^2]U = 0, \text{ al sustituir } \psi_k \text{ en la ecuación de Schrödinger.}$$

Esta ecuación se puede resolver en cada intervalo. La solución se deberá ajustar de modo que $U(x) = U'(x)$ lo cual debe cumplirse por conservación de flujo. Ambas deben ser continuas y también sus derivadas.

Caso 1: para $0 < x < c$, $\Rightarrow V(x) = 0$; definiendo $\alpha^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$ se tiene que:

$$\frac{d^2U}{dx^2} + 2ik\frac{dU}{dx} + [\alpha^2 - k^2]U(x) = 0.$$

$$\therefore \qquad U(x) = A_0e^{i(\alpha - k)x} + B_0e^{-i(\alpha - k)x}$$

Caso 2: para $-b < x < 0$, $\Rightarrow V(x) = V_0$; definiendo $\beta^2 = \frac{2m}{\hbar}(V_0 - E) = \frac{2mV_0}{\hbar^2} - \alpha^2$ se tiene que:

$$\frac{d^2U}{dx^2} + 2ik\frac{dU}{dx} - [\beta^2 + k^2]U(x) = 0.$$

$$\therefore \qquad U(x) = C_0e^{(\beta - ik)x} + D_0e^{-(\beta + ik)x}$$

Para: $na < na + x < na + c \Rightarrow U(x) = A_n e^{i(\alpha - k)(x + na)} + B_n e^{-i(\alpha - k)(x + na)}$

Y análogamente para: $na - b < na + x < na \Rightarrow U(x) = C_n e^{(\beta - ik)(x + na)} + D_n e^{-(\beta + ik)(x + na)}$

Nota: en principio las A_n's, B_n's, C_n's y D_n's no son iguales.

Como $U(x) = U(x + na)$, que es la condición de periodicidad se tienen las siguientes ecuaciones:

$$A_n = A_0 e^{-i(\alpha - k)na} \qquad C_n = C_0 e^{-(\beta - ik)na}$$

$$B_n = B_0 e^{i(\alpha - k)na} \qquad D_n = D_0 e^{(\beta + ik)na}$$

Que permiten resolver la ecuación en todos los intervalos.

Por continuidad, en $x = 0$ se tiene que:

U continua $\Rightarrow$ $A_0 + B_0 = C_0 + D_0$

U' continua $\Rightarrow$ $i(\alpha - k)A_0 - i(\alpha - k)B_0 = (\beta - ik)C_0 - (\beta + ik)D_0$

En $x = c$ se tiene que:

U continua $\Rightarrow$ $A_0 e^{i(\alpha - k)c} + B_0 e^{-i(\alpha - k)c} = C_0 e^{(\beta - ik)c} + D_0 e^{-i(\beta - ik)c}$

U' continua $\Rightarrow$ $i(\alpha - k)A_0\, e^{i(\alpha - k)c} - i(\alpha + k)B_0 e^{-i(\alpha - k)c} =$

$$(\beta - ik)C_0 e^{-(\beta - ik)c} - (\beta + ik)D_0 e^{(\beta - ik)c}$$

Nota: debe tenerse cuidado de derivar primero y luego evaluar la ecuación en la traslación.

Que es un sistema con cuatro ecuaciones y cuatro incógnitas. La solución trivial es claramente cuando $A_0 = B_0 = C_0 = D_0$, pero corresponde a una situación sin electrones!

Así se pide que el determinante de la matriz sea cero; $\det(4 \times 4) = 0$.

Lo que permite llegar a la expresión:

$$\frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \text{Senh}\, \beta b\, \text{Sen}\, \alpha c + \text{Cosh}\, \beta b\, \text{Cos}\, \alpha c = \text{Cos}\, ka$$

Que es la relación de dispersión (relación entre la energía y el vector de onda); y que resulta de mayor interés que la ecuación de onda, pues da las energías permitidas.

Como $k \in \mathbb{R}$ (pues está en la primera zona de Brillouin, y está cuantizada). Esta expresión de la idea de Bandas o zonas permitidas (que no son regiones continuas sino en donde está cuantizada la energía) y también de las zonas prohibidas (ya que las funciones son periódicas).

$\Rightarrow$ $-1 \le \text{Cos}\, ka \le 1$ que está acotado.

$\Rightarrow$ $-1 \le \frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \text{Senh}\, \beta b\, \text{Sen}\, \alpha c + \text{Cosh}\, \beta b\, \text{Cos}\, \alpha c \le 1$, que también está acotado

En el caso en el que $V_0 \to 0$ y $b \to 0$ se conserva el área teniendo prácticamente una δ de Dirac, · ə ·

$$V_0 b = \text{cte.} \qquad \text{y} \qquad \Rightarrow \qquad \lim \frac{\beta^2 \alpha \beta}{2} = P$$

Como: $\beta b << 1 \quad \Rightarrow \quad \text{Senh } \beta b \cong \beta b \quad \text{y} \quad \text{Cosh } \beta b \cong 1.$

Así entonces: $P = \frac{\text{Sen}\alpha a}{\alpha a} + \text{Cos } \alpha a = \text{Cos } ka.$

Casos límite:

1. $P = 0: \quad \Rightarrow \quad \alpha a = 2n\pi \pm ka; \quad \text{si } n = 0 \quad \Rightarrow \quad E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$

en este caso $b \to 0$ más rápidamente que $V \to \infty$. De modo que es como si no hubiera potenciales y se puede interpretar como el caso de una partícula libre.

2. $P \to \infty: \quad \Rightarrow \quad \frac{\text{Sen}\alpha a}{\alpha a} \to 0; \quad \alpha a = n\pi \quad \Rightarrow \quad E = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$

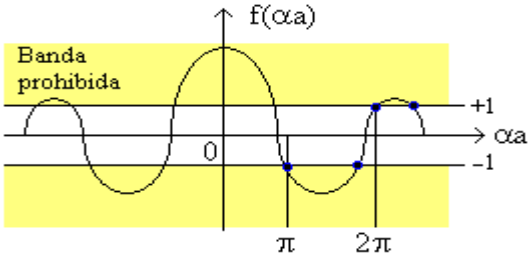
Y que corresponde a la solución del pozo infinito.

∴ como los casos límite checan se puede tomar esta relación de dispersión como buena.

Sea: $f(\alpha a) = P\frac{\text{Sen}\alpha a}{\alpha a} + \text{Cos } \alpha a = \text{Cos } ka \cong \frac{\text{Sen}x}{x} + \text{Cos } \ldots$

Para energías mayores que 1 y menores que −1 el det ≠ 0 y no tiene solución.

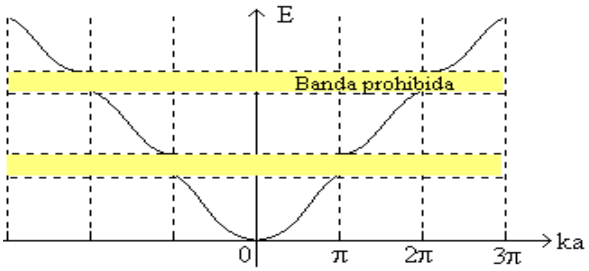
Conclusiones:



Si $P \to 0$ se tiene un gas de electrones.

Si $P \to \infty$ los electrón están confinados a sus átomos.

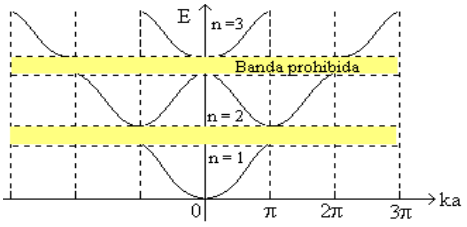
Si $P \neq \to 0$ y $\neq \to \infty$ hay traslape de orbitales.



La gráfica también se puede poner en otra perspectiva, ya que la función se puede trasladar por ser periódica en el espacio k.

Aquí, $E_n(k)$ es la energía correspondiente a a cada modo de vibración en cada banda. El subíndice n es el "Índice de Bandas".

Por tanto, la periodicidad determina la estructura de bandas; pero no al revés, como ocurre en algunos materiales desordenados.



Nota importante: en la aproximación a un solo electrón no se tiene el conjunto completo de funciones propias que forman una base en el espacio de Hilbert del hamiltoniano.

MODELO DE ELECTRONES CASI LIBRES: En este caso se considera que el término de potencial es menor que el de energía cinética. Por ello se puede usar la teoría de perturbaciones de la siguiente manera:

Como V(x) es periódico $\Rightarrow$ $V(x) = V_0 + \sum_n{}' V_n\, e^{i\frac{2\pi}{a}nx}$; donde $V_0 \to 0$.

Lo cual es cierto por la simple existencia de la celda unitaria dada la simetría traslacional.

Haciendo una expansión en series de Fourier (ya que los senos y los cosenos si forman una base completa), se tiene que:

Como $V(x) \in \mathbb{R}$ $\Rightarrow$ $V_{-n} = V_n^*$, de modo que:

Si: $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$; donde: $\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}$, y $\hat{H}' = \sum_n{}' V_n\, e^{i\frac{2\pi}{a}nx}$

$\Rightarrow$ $\hat{H}_0\,\psi_k^{(0)} = E_k^{(0)}\,\psi_k^{(0)}$, $E_k^{(0)} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, $\psi_k^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx}$

donde L es el tamaño del sistema; L = Na; y a es el tamaño de la celda unitaria.

$\Rightarrow$ $E_k = E_k^{(0)} + E_k^{(1)} + E_k^{(2)} + \ldots$

con $E_k^{(1)} = \int_0^L dx\,\psi_k^{(0)*} \sum_n{}' V_n\, e^{i\frac{2\pi}{a}nx}\,\psi_k^{(0)}$

$$= \frac{1}{L}\sum_n{}' V_n \int_0^L dx e^{i\frac{2\pi}{a}nx} = \frac{1}{L}\sum_n{}' V_n \frac{a}{i2\pi n}[e^{12\pi nN} - 1] = 0$$

y como la teoría de perturbaciones de 1er orden es cero, nos obliga a ir a 2° orden.

Así que: $E_k^{(2)} = \sum_n{}' \frac{|H'_{kk'}|^2}{E_k^{(0)} - E_{k'}^{(0)}}$, donde: $\langle k|\,\hat{H}'\,|k'\rangle = H'_{kk'}$ ya no es un operador!

$\Rightarrow$ $H'_{kk'} = \int_0^L dx\,\psi_k^{(0)*}\,\hat{H}'\,\psi_{k'}^{(0)} = \frac{1}{L}\sum_n{}' V_n \int_0^L dx e^{i\left(k'-k+\frac{2\pi}{a}n\right)x}$; $k = \frac{2\pi l}{na}$

$= V_n$ si $k - k' = 2\pi n/a$

$= 0$ en los otros casos.

Nota: es = 0 cuando el exponente es igual a cero.

$$\Rightarrow \qquad E_k \cong \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \sum_n{}' \frac{2m\,|\,V_n\,|}{\hbar^2 k^2 - \hbar^2\left(k - \frac{2\pi n}{a}\right)^2}$$

donde el primer término equivale a $E_k^{(0)}$ y el segundo a $[E_k^{(0)} - E_{k'}^{(0)}]^{-1}$.

Como primer orden siempre se puede escribir la función de onda:

$$\psi_k(x) \cong \psi_k^{(0)}(x) + \sum_{k'}{}' \frac{|\,H'_{kk'}\,|^2}{E_k^{(0)} - E_{k'}^{(0)}}\,\psi_{k'}^{(0)}(x)$$

$$\Rightarrow \qquad = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx}\left[1 + \sum_{\substack{n\neq 0 \\ n=-\infty}}^{\infty} \frac{2mV_n^{*}\, e^{-i\frac{2\pi n}{a}x}}{\hbar^2 k^2 - \hbar^2\left(k - \frac{2\pi n}{a}\right)^2}\right] = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} U(x)$$

que es la solución de Bloch periódica.

Demostración: $\qquad U(x) = 1 + \sum_{n\neq 0} A_n e^{-iknx}$;

dónde: $k_n = 2\pi n/a$ es un vector de la red recíproca en una dimensión.

$$\Rightarrow \qquad U(x + ma) = 1 + \sum_{n\neq 0} A_n e^{-iknx}\, e^{-i2\,\pi nm} = 1 + \sum_{n\neq 0} A_n e^{-iknx} = U(x).$$

$\therefore$ es una función de Bloch.

$\therefore$ Para cualquier potencial periódico menor que la energía cinética se encuentra la función de onda solución de la ecuación de onda y también se encuentra una expresión general para la energía.

La función de onda resultante es una superposición de funciones de ondas dispersadas con diferentes fases y desde diferentes sitios (debido a las posiciones atómicas).

El término dominante del paréntesis: $\qquad \left[1 + \sum_{\substack{n\neq 0 \\ n=-\infty}}^{\infty} \frac{2mV_n^{*}\, e^{-i\frac{2\pi n}{a}x}}{\hbar^2 k^2 - \hbar^2\left(k - \frac{2\pi n}{a}\right)^2}\right]$

Cuando: $\qquad k = n\pi/a,\ n \neq 0$ (bordes de la 1ª zona de Brillouin)

$$\Rightarrow \qquad \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{\hbar^2}{2m}\left(k - \frac{2\pi n}{a}\right)^2 = 0 \qquad \Rightarrow \qquad \lambda = 2a/n$$

Por lo que cumple la Ley de Bragg (con un haz incidente perpendicular a los planos del cristal). La onda dispersada es tan grande como la incidente; entonces, es real y no existe velocidad de grupo.

Para $k = n\pi/a$, tanto la energía como la función de onda, fallan en la teoría de perturbaciones (en los otros puntos no). Sin embargo permiten obtener el tamaño de la brecha (gapp).

Entonces suponemos que la solución a nivel cero es una superposición de las anteriores:

$$\Psi^{(0)} = A\psi_k^{(0)} + B\psi_{k'}^{(0)} = \frac{A}{\sqrt{L}}e^{ikx} + \frac{B}{\sqrt{L}}e^{ikx}$$

Sean: $k = (n\pi/a)(1 + \Delta)$; $k' = -(n\pi/a)(1 - \Delta)$; $\Delta << 1$.

Lo cual conduce a dos ecuaciones con dos incógnitas,

que son: $(E - E_k^{(0)})A - V_nB = 0$

$-V_n^*A + (E - E_{k'}^{(0)})B = 0$

Habiendo sustituido la solución $\Psi^{(0)}$ en la ecuación de onda general: $(E - \hat{H})\Psi^{(0)} = 0$.

Entonces, usando ortogonalidad sobre: $(E - \hat{H})(A|k\rangle + B|k\rangle)$; y donde: $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$

$\psi_k^{(0)}$ $\psi_{k'}^{(0)}$

$\Rightarrow$ $\langle k|(E - \hat{H})(A|k\rangle + B|k\rangle) = 0$

$\Rightarrow$ $EA - \frac{\hbar^2k^2}{2m}A - V_nB = 0$

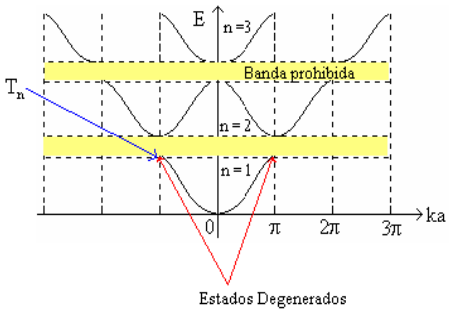
y la segunda ecuación: $\langle k'|(E - \hat{H})(A|k\rangle + B|k'\rangle) = 0$

$\Rightarrow \det\begin{vmatrix} E - E_k^{(0)} & -V_n \\ -V_n^* & E - E_{k'}^{(0)} \end{vmatrix} = 0$; así que: $E = \frac{1}{2}\left[E_k^{(0)} + E_{k'}^{(0)} \pm \sqrt{\left(E_k^{(0)} + E_{k'}^{(0)}\right)^2 + 4|V_n|^2}\right]$

$$= \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{n\pi}{a}\right)^2\left(1+\Delta^2\right) \pm \sqrt{|V_n|^2 + 4\Delta^2\left[\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{n\pi}{a}\right)^2\right]}$$

$$= T_n\left(1+\Delta^2\right) \pm \sqrt{|V_n|^2 + 4T_n^2\Delta^2}\ ;\ T_n \equiv \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{n\pi}{a}\right)^2.$$

La ecuación de 2° grado en E, conduce a una solución con estados degenerados.



Para $\Delta = 0$ se tiene que $E = T_n \pm |V_n|$ de donde se obtiene el tamaño de la brecha:

$$E_G = 2|V_n|$$

que es la energía de la brecha (siguiendo la teoría de electrones libres)

Δ es la desviación $k - k_n$; donde k_n representa el borde de la zona de Brillouin; es decir, el punto $n\pi/a$.

Para $\Delta \neq 0$ se tiene que $T_n\,\Delta << |V_n| << T_n$,

$$\Rightarrow \qquad E_+ \cong T_n + |V_n| + T_n\left(1+\frac{2T_n}{|V_n|}\right)\Delta^2$$

$$\Rightarrow \qquad E_- \cong T_n - |V_n| - T_n\left(\frac{2T_n}{|V_n|}-1\right)\Delta^2$$

Los primeros des términos representan la energía de máximo o mínimo; el término entre paréntesis la desviación $\frac{\hbar^2}{2m^*}(k-k_n)^2$; y T_n es la energía cinética en esos puntos (en la teoría de partícula libre).

$$\therefore \qquad E(k) = E_0 + \frac{\hbar^2}{2m^*}(k-k_n)^2\,;$$

donde m* es la masa efectiva, cuando los electrones están cerca del mínimo o del máximo.

MÉTODO DE AMARRE FUERTE (HIGH BINDING): Este método parte del hecho de que la función de onda, en general, no es periódica en el espacio real, pero si lo es en el espacio **k**.

Entonces, la función de Bloch: $\psi_\alpha(\mathbf{k},\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_n W_\alpha(\mathbf{R}_n,\mathbf{r})\,e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n}$;

donde α es el índice de bandas, se puede expresar como una expansión de Fourier, con:

$$W_\alpha(\mathbf{R}_n,\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n}\,\psi_\alpha(\mathbf{k},\mathbf{r})$$

Que se conoce como "Función de Wannier" (y es la transformada de Fourier de la función de Bloch). Ambas descripciones, la de Bloch en el espacio **k**, y la de Wannier en el espacio real son equivalentes.

Así que: $W_\alpha(\mathbf{R}_n,\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n}\,U_\alpha(\mathbf{k},\mathbf{r})$

Ondas Planas Función periódica

Propiedades:

1. Como: $U_\alpha(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = U_\alpha(\mathbf{k}, \mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \Rightarrow W_\alpha(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{R}_n)} U_\alpha(\mathbf{k}, \mathbf{r} - \mathbf{R}_n) = U_\alpha(\mathbf{k}, \mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$.

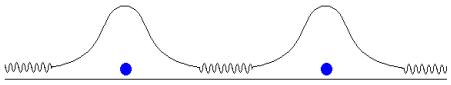
donde $U_\alpha(\mathbf{k}, \mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$ es una función que tiene dos variables en el mismo argumento.

Hay N función de Wannier para un sistema de N átomos, pero todas son iguales, aunque centradas en diferentes átomos (¡para cada índice de bandas hay N funciones!).

2. $$\int d^3\mathbf{r}\, W_\alpha^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)\, W_{\alpha'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{n'}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n - \mathbf{k}'\cdot\mathbf{R}_{n'}} \int d^3\mathbf{r}\, \psi_\alpha^*(\mathbf{k}, \mathbf{r})\, \psi_{\alpha'}(\mathbf{k}', \mathbf{r})$$

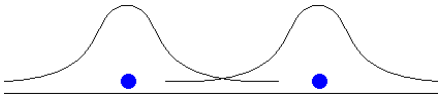
$$= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n'})}\, \delta_{n,n'} = \delta_{n,n'}\, \delta_{\alpha,\alpha'}$$

$\therefore$ Todas las funciones de Wannier son ortogonales entre si; es decir que todos sus orbitales están ortogonalizados.



Nota: la cola es de tal forma que ortogonaliza.

– La función de orbitales atómicos cumple con la primera propiedad, pero no con la segunda porque tienen traslape.



Para ortogonalizar hasta el último orbital se puede usar el método de Graham-Smith y resulta prácticamente en la misma cantidad de trabajo de cálculo, que para encontrar la función de Bloch.

Historia invertida: Si se hubiera conocido la función de Wannier antes de la de Bloch se podría escribir:

$$\psi_\alpha(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n} W_\alpha(\mathbf{r} + \mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)\, e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n} \sum_{n} W_\alpha[\mathbf{r} - (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)]\, e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)}$$

$$= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n}\, \psi_\alpha(\mathbf{k}, \mathbf{r}); \qquad \text{con } \psi_\alpha(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\, U_\alpha(\mathbf{k}, \mathbf{r}).$$

$\therefore$ se hubiera encontrado la función de Bloch. Las dos son equivalentes y cumplen las mismas propiedades. Así que se tienen dos bases para trabajar.

Sin embargo, la función de Wannier puede ser usada más allá del estudio de los cristales, en donde no haya periodicidad; por ello, se le considera más práctica.

Aplicaciones: en notación de Dirac la transformada de Fourier discutida se puede escribir como:

$$|\mathbf{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} |\mathbf{R}\rangle \ ;$$

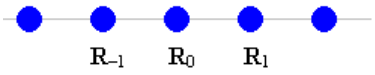
donde claro está, se cumple con: $\hat{H}\,|\mathbf{k}\rangle = E(\mathbf{k})|\mathbf{k}\rangle$.

$$\Rightarrow \qquad \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \langle \mathbf{R}_0 | \hat{H} | \mathbf{R} \rangle = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} E(\mathbf{R}) \langle \mathbf{R}_0 | \mathbf{R} \rangle = E(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_0}$$

$$\Rightarrow \qquad E(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}-\mathbf{R}_0)} \langle \mathbf{R}_0 | \hat{H} | \mathbf{R} \rangle .$$

El cual es un resultado ¡EXACTO! y constituye la relación de dispersión para el Amarre Fuerte.

Ejemplo 1D: considérese la aproximación a primeros vecinos de una cadena lineal, en la que exista por supuesto, simetría traslacional.



$$\Rightarrow \qquad \langle \mathbf{R}_0 | \hat{H} | \mathbf{R}_1 \rangle >> \langle \mathbf{R}_0 | \hat{H} | \mathbf{R}_1 \rangle ;$$

$$\Rightarrow \qquad E(k) = \langle \mathbf{R}_0 | \hat{H} | \mathbf{R}_0 \rangle + 2 \langle \mathbf{R}_0 | \hat{H} | \mathbf{R}_1 \rangle \text{Cos ka} = \alpha + 2\beta \text{Cos ka}.$$

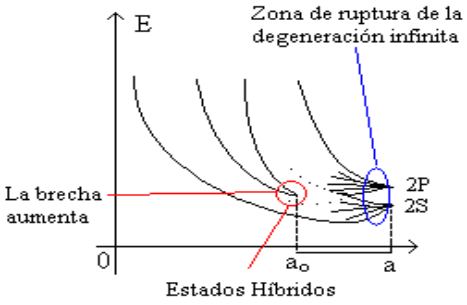
Elementos diagonales Elementos fuera de la diagonal, pero cerca de R_0 (|\\\|).

Donde β es el parámetro de salto; es decir, la amplitud de probabilidad para que un salte de $\mathbf{R}_0$ a $\mathbf{R}_1$.

Y α es la energía para colocar un electrón en el orbital correspondiente a R_0 (no es el índice de bandas), lo que resulta equivalente a la regla de oro de Fermi.

Según muestra la gráfica de estados energéticos E, hay una zona en donde se rompe la degeneración infinita y empiezan a aparecer estados bien definidos; y otra que es de Estados Híbridos; es decir que no son S ó P puramente.

Usando métodos de compresión se puede encontrar la ubicación del punto a_0, donde comienza a aumentar la brecha.



Demostración de que β < 0**:** supóngase una molécula de 2 núcleos y un electrón, entonces se tiene:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m} + V_1(\mathbf{r}) + V_2(\mathbf{r})$$

$$\langle 1| \hat{H} |2\rangle = \langle 1| -\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m} + V_2(\mathbf{r}) |2\rangle + \langle 1| V_1(\mathbf{r}) |2\rangle$$

$$= \langle 1| E |2\rangle + \langle 1| V_1(\mathbf{r}) |2\rangle ;$$

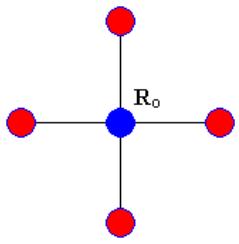
donde el primer término se hace cero por ortogonalidad.

$$\langle 1| \hat{H} |2\rangle = \langle 1| V_1(\mathbf{r}) |2\rangle$$

$$= \int d^3r \, \psi_1^*(\mathbf{r}) - \frac{ze^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_1|} \psi_2(\mathbf{r}) < 0$$

Nota: siempre es negativa para orbitales S.

Ejemplo 2D: Supóngase una red cuadrada, entonces se puede escribir:



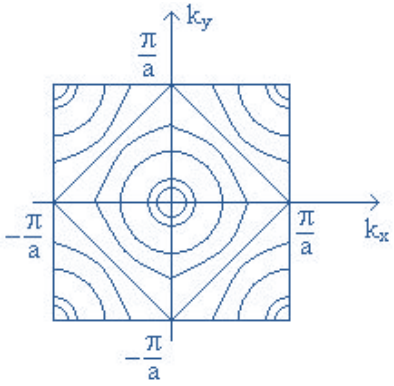
$$E(\mathbf{k}) = \alpha + 2\beta(\text{Cos } k_x a + \text{Cos } k_y a)$$

$$E(0, 0) = \alpha + 4\beta$$

$$E(\pi/a, \pi/a) = \alpha - 4\beta$$

De donde se obtiene para el ancho de banda: $W = 8|\beta|$.

Así la gráfica de Energía para la red triangular se ve como en la figura:



El método siempre es el mismo:

Poner zona de Brillouin.

Ver la relación de Dispersión.

Calcular los máximos y mínimos de la función.

Hacer el análisis de simetría.

Ahora bien, la velocidad de grupo es: $\mathbf{v}_g = \frac{1}{\hbar}\nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})$ que es la velocidad del electrón)

De modo que: $$\frac{dE}{dt} = \mathbf{F}_{ext} \cdot \mathbf{v}_g = \mathbf{F}_{ext} \cdot \frac{1}{\hbar}\nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})$$

$$\Rightarrow \quad \frac{d\mathbf{v}_g}{dt} = \frac{d}{dt}\left(\frac{1}{\hbar}\nabla_{\mathbf{k}} E\right) = \frac{1}{\hbar}\nabla_{\mathbf{k}}\frac{d}{dt}E(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar}\nabla_{\mathbf{k}}(\mathbf{F}_{ext} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} E)$$

$$| \qquad = \left(\frac{1}{\hbar^2}\nabla_{\mathbf{k}}{}^2 E\right)\mathbf{F}_{ext}$$

Tomando $m^* \equiv \left(\frac{1}{\hbar^2}\nabla_{\mathbf{k}}{}^2 E\right)$ como la "masa efectiva" que incluye todas las interacciones que siente el electrón, "el electrón está vestido de interacciones".

$$\Rightarrow \quad \frac{dE}{dt} = \frac{dE}{d\mathbf{k}}\frac{d\mathbf{k}}{dt} = \nabla_{\mathbf{k}} E \cdot \frac{d\mathbf{k}}{dt};$$

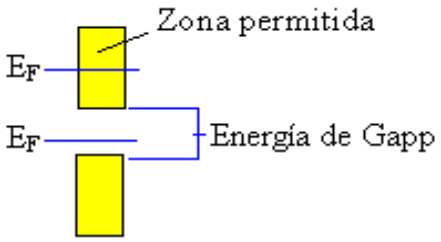
$$\Rightarrow \quad \frac{d(\hbar\mathbf{k})}{dt} = \mathbf{F}_{ext} \neq \frac{d(\hbar\mathbf{v})}{dt} = \mathbf{F}_{ext} + \mathbf{F}_{int}$$

$\therefore$ $m\mathbf{v} \neq \hbar\,\mathbf{k}$ (¡no debe confundirse!).

donde $m\mathbf{v}$ es el "momento del electrón" y $\hbar\,\mathbf{k} = m^*\mathbf{v}$ que es el "momento cristalino del electrón".

Conductores y Aislantes: Un conductor es un material que permite el paso de la corriente eléctrica, mientras que un aislante se opone a ello. La diferencia estriba en la ocupación de sus bandas, dando una diferencia de hasta 30 órdenes de magnitud:

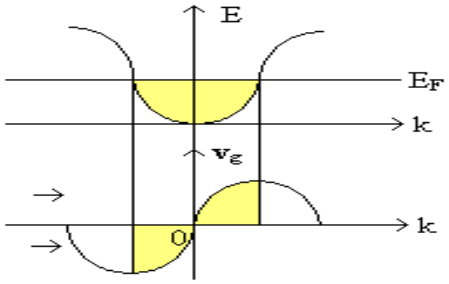
Conductor: banda semillena.



Aislante: banda llena.

RELACIÓN DE DISPERSIÓN TRADICIONAL:

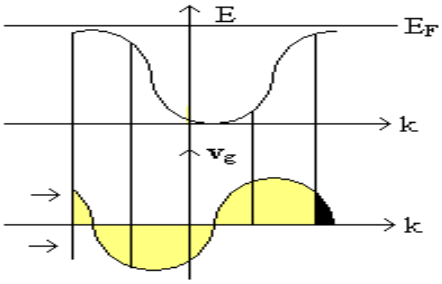
Caso 1 Conductor:



En este caso se tiene que la banda esta semillena, por ello si $\mathbf{F}_{ext} \neq 0$, se tiene que: $\mathbf{J} \neq 0$; ya que al recorrer las gráficas un poco estas se desbalancean.

$$\mathbf{v}_g = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})$$ es la derivada de la energía.

Caso 2 Aislante:



La banda está llena; de modo que aún con $\mathbf{F}_{ext} \neq 0 \Rightarrow \mathbf{J} = 0$.

ya que al desplazar la gráfica, nunca se desbalancean las áreas bajo la curva en el intervalo correspondiente.

¡Las bandas llenas no conducen!

Nota: mientras más puro es un material, menos conduce (es una prohibición cuántica).

V. SEMICONDUCTORES.-

Son materiales de gran importancia por sus enormes aplicaciones prácticas. Una de las aportaciones más destacadas de los materiales semiconductores son los transistores, que desplazaron al bulbo que consume mucha energía por ser un dispositivo macroscópico muy inestable. Uno de los descubridores de los materiales semiconductores, John Bardeen, ha ganado dos premios Novell en física (por el descubrimiento de los semiconductores y transistores) así de importante su trabajo.

Los semiconductores son materiales que se encuentran entre los aislantes (gap <<brecha>> grande) y los conductores (gap $\rightarrow$ 0). Ejemplos de estos materiales se encuentran en los elementos de la columna IV de la tabla periódica. Excepto por el diamante, por lo general el gap disminuye al aumentar el número de electrones. Así, se tiene para Si ~ 1.1 eV; Ge ~ 0.7 eV, …

Definición de semiconductor: si la energía de gap, $E_G = < 3$ eV el material es un semiconductor.

Cualquier semiconductor a temperatura T = 0° K es un aislante; pues a esta temperatura los materiales o son conductores o aislantes.

Explicación: al subir la temperatura, por excitación térmica, los electrones de valencia pasan a la banda de conducción con una probabilidad dada por:

$$P \sim e^{\frac{E_G}{k_0 T}}$$

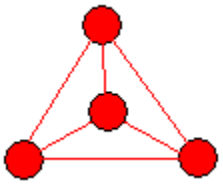
Así por ejemplo, a T = 300° K $\rightarrow$ $k_b T = \frac{1}{40}$ eV

Si $E_G \sim 3$ eV $\Rightarrow P \sim e^{-120} \approx 10^{-40}$ que es la probabilidad de subir un electrón si se tienen 10^{23} de ellos. Como la probabilidad es muy baja, para fines prácticos no pasa ninguno arriba.

En cambio, para $E_G \sim 1$ eV $\rightarrow$ $P \sim e^{-40} \sim 10^{-14}$, entonces al menos la tercera parte de los electrones se encuentran arriba. Si pues, $n = NP \sim 10^9$ cm^{-3}. Por tanto, se tiene un material conductor, no tan buen conductor como un metal (10^{14} menos), pero si conductor, lo cual resulta con propiedades muy importantes.

Aunque el número de portadores está limitado, se puede controlar modificando la estructura de bandas. Por ejemplo, hoy en día se usa más el Si que el Ge, pues, aunque tiene menos electrones, sus propiedades varían menos con la temperatura, además de que es muy abundante.

Su estructura consiste en un tetraedro atómico formado con triángulos equiláteros, los enlaces de la estructura son covalentes todos, y se le puede clasificar dentro de los materiales FCC (con dos puntos o átomos) como el diamante.



Los ángulos son de 109° 28'; es decir, cuando Cos θ = 1/3.

Para el caso del Si se tiene el siguiente orden electrónico: $1S^2 - 2S^2\ 2P^6 - 3S^2\ 3P^2 = 14$ electrones.

llena llena semillena

Los siguientes orbitales d^{10} y f^{14} no son estables. En la notación nl; n es la capa y $l^{\text{ocupación}}$ es el momento angular orbital.

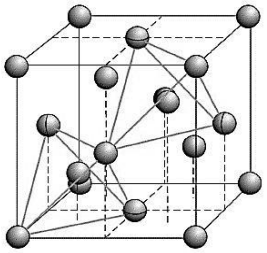
Para el caso del silicio, la hibridación es el origen de la teoría de bandas.

Hibridación: es el cambio de configuración electrónica local dando lugar a un trabajo energético.

PROBLEMAS RESUELTOS

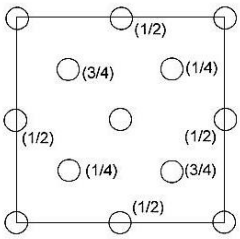
1. Se calcula el ángulo que hay entre los enlaces tetraédricos de la estructura cristalina del diamante (se usa el análisis vectorial y se toma en cuenta que el ángulo es el mismo que presenta el cubo centrado en el cuerpo):

   La característica fundamental de la estructura del diamante reside en la coordinación tetraédrica de cada átomo de carbono, lo que supone que cada uno de dichos átomos de carbono tiene por vecinos más próximos otros cuatro átomos de carbono situados a una distancia de 1,544 Å. Esto da lugar a una estructura de simetría cúbica, con los carbonos en las posiciones (0,0,0) y (1/4,1/4,1/4) y equivalentes, como se muestra en la siguiente figura.



Estructura del diamante

8 átomos por celda unitaria:



Proyección en el plano

$8(1/8) + 6(1/2) + 4 = 8$

En la estructura del diamante los seis ángulos de enlace de cualquier átomo son iguales, su valor es de $\approx 109.47°$. Para calcular este ángulo se toma en cuenta que es el mismo que el que presenta un cubo centrado en el cuerpo.

Entonces se puede considerar que, colocando el origen de coordenadas en un vértice de uno de los cubos; es decir en $(0,0,0)$, otro átomo tener coordenadas $\left(-\frac{a_0}{2}, \frac{a_0}{2}, \frac{a_0}{2}\right)$ y el del centro del cubo $\left(\frac{a_0}{2}, \frac{a_0}{2}, -\frac{a_0}{2}\right)$.

Y como para dos vectores $\boldsymbol{a}$ y $\boldsymbol{b}$ se tiene que $\boldsymbol{a} \cdot \boldsymbol{b} = |a||b| \cos\theta$, entonces, $\theta = Arcos\left(\frac{\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b}}{|a||b|}\right)$, y en este caso:

$$\theta = Arcos\left(\frac{-a_0^2/4}{\sqrt{9\left(\frac{a_0}{2}\right)^4}}\right) = Arcos\left(\frac{1}{3}\right) = 109.47°$$

■

2. Se calcula el número de haces difractados por los planos (311) y los ángulos de Bragg correspondientes para el caso de un cristal ortorrómbico simple con una celda unitaria ortogonal cuyas dimensiones son $a = 2$ Å, $b = 3$ Å y $c = 4$ Å, que es expuesto a rayos X con longitud de onda $\lambda_X = 0.4$ Å:

   Entonces, para un cristal ortorrómbico simple con celda unitaria ortogonal determinada por los vectores $a = 2$ Å, $b = 3$ Å y $c = 4$ Å la distancia entre planos adyacentes definida por los índices de Miller $(hkl) = (311)$, está dada por la fórmula:

$$d = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}} = \frac{1}{\sqrt{\frac{3^2}{2^2} + \frac{1^2}{3^2} + \frac{1^2}{4^2}}} = \frac{1}{\sqrt{\frac{9}{4} + \frac{1}{9} + \frac{1}{16}}} = \frac{1}{\sqrt{\frac{9}{4} + \frac{1}{9} + \frac{1}{16}}} = \frac{1}{\sqrt{2.423}} = \frac{1}{1.556}$$

   $\therefore d = 0.642$ Å.

   La ley de Bragg establece que se tendrá una interferencia constructiva entre haces difractados siempre que $n\lambda = 2d \sin\theta$, de modo que los ángulos en los que se observarán los haces difractados serán aquellos para los que:

$$\theta = Arc\ sin\frac{n\lambda}{2d} = Arc\ sin\frac{n\ (0.4)}{2(0.642)} = Arc\ sin\, n(0.311)$$

   De modo que se observarán los haces para:

$$n = 1 \qquad \text{en} \qquad \theta = 18.151°$$

$$n = 2 \qquad \text{en} \qquad \theta = 38.539°$$

$$n = 3 \qquad \text{en} \qquad \theta = 69.160°$$

■

3. a) Se muestra que el factor geométrico de estructura de una red fcc es $S = 1 + e^{i\pi(k+l)} + e^{i\pi(h+l)} + e^{i\pi(h+k)}$. b) Se determina cuáles de las siguientes reflexiones: (100), (110), (111), (200), (210), (220), (221) y (321) estarán ausentes:

   Para el caso de una estructura cristalina consiste en una red monoatómica con una base de n átomos debe considerarse la contribución del conjunto de fuentes de dispersión idénticas en las posiciones d_1, d_2, …, d_n de la red.

   Los picos de difracción dependen de la interferencia de los rayos dispersados por los sitios de la base. Si la interferencia es constructiva entonces se tienen picos de intensidad máxima, si al contrario es destructiva no se observará ningún pico, la intensidad en este caso es cero.

   El haz dispersado por la celda primitiva completa (con la base) es la suma de los haces individuales y tiene una amplitud que contiene el siguiente factor geométrico:

$$S_{hkl} = \sum_{j=1}^{n} e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

   La intensidad de los picos de difracción es proporcional a $|S_k|^2$. Cuando el arreglo de los elementos en la base genera interferencias destructivas el factor de estructura es cero y el pico de difracción estará ausente, esto determina las ausencias sistemáticas.

   Para una celda fcc, con 4 átomos en la celda unitaria: $(0,0,0)$, $(0,1/2,1/2)$, $(1/2,0,1/2)$, $(1/2,1/2,0)$ se tendrá entonces:

$$S = e^{0} + e^{i\pi(k+l)} + e^{i\pi(h+l)} + e^{i\pi(h+k)}$$

$$S = 1 + (-1)^{(k+l)} + (-1)^{(h+l)} + (-1)^{(h+k)}$$

   De modo que:

$(\boldsymbol{hkl})$	$\boldsymbol{S = 1 + (-1)^{(k+l)} + (-1)^{(h+l)} + (-1)^{(h+k)}}$		
(100)	$S = 1 + (-1)^{(0+0)} + (-1)^{(1+0)} + (-1)^{(1+0)}$	$= 1 + 1 - 1 - 1$	$= 0$
(110)	$S = 1 + (-1)^{(1+0)} + (-1)^{(1+0)} + (-1)^{(1+1)}$	$= 1 - 1 - 1 + 1$	$= 0$
(111)	$S = 1 + (-1)^{(1+1)} + (-1)^{(1+1)} + (-1)^{(1+1)}$	$= 1 + 1 + 1 + 1$	$= 4$
(200)	$S = 1 + (-1)^{(0+0)} + (-1)^{(2+0)} + (-1)^{(2+0)}$	$= 1 + 1 + 1 + 1$	$= 4$
(210)	$S = 1 + (-1)^{(1+0)} + (-1)^{(2+0)} + (-1)^{(2+1)}$	$= 1 - 1 + 1 - 1$	$= 0$
(220)	$S = 1 + (-1)^{(2+0)} + (-1)^{(2+0)} + (-1)^{(2+2)}$	$= 1 + 1 + 1 + 1$	$= 4$
(221)	$S = 1 + (-1)^{(2+1)} + (-1)^{(2+1)} + (-1)^{(2+2)}$	$= 1 - 1 - 1 + 1$	$= 0$
(321)	$S = 1 + (-1)^{(2+1)} + (-1)^{(3+1)} + (-1)^{(3+2)}$	$= 1 - 1 + 1 - 1$	$= 0$

■